



论文

点击化学合成盘-棒-盘状液晶三聚体

余文浩, 聂士常, 白跃峰, 景阳, 汪必琴, 胡平, 赵可清*

四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066

* 通讯作者, E-mail: kqzhao@sicnu.edu.cn

收稿日期: 2009-09-13; 接受日期: 2009-12-15

摘要 本文设计并合成了一系列盘-棒-盘状液晶三聚体。此类三聚体由两个相同的苯并菲盘状介晶基元和一个联苯棒状介晶基元通过 CuI-NEt_3 体系催化端基炔和端基叠氮化合物的点击反应连接形成。该三聚体结构通过核磁、红外和高分辨质谱表征; 介晶性通过偏光显微镜 (POM)、差示扫描量热法 (DSC) 和 X 射线衍射 (XRD) 进行了研究。结果显示: 此类液晶三聚体均为室温液晶, 呈现四方柱状相 (Col_t)。连接 3 个介晶基元的柔性间隔基的长度对化合物的相转变温度具有明显影响。

关键词液晶三聚体
苯并菲
四方柱状相
点击化学
铜催化炔-叠氮环加成

1 引言

苯并菲盘状液晶分子通常是由苯并菲盘状刚性核及其围绕的 6 条柔链组成^[1]。在液晶相中, 通过分子之间刚性芳香核的 π - π 相互作用和周边柔软链的 van de Waals 相互作用, 苯并菲盘状液晶分子能自组装成高度有序的柱状堆积, 从而电荷或能量沿柱轴具有较高的流动性。这些特征使苯并菲盘状液晶成为一种理想的一维导体、半导体材料^[2-5]。近来, 大量的苯并菲盘状液晶二聚体、齐聚物、高聚物相继被合成^[6-8]。苯并菲盘状液晶三聚体分子由 3 个介晶基元通过两条柔性链相连接^[9-12]。此类液晶三聚体的物理性质和传统的棒状或盘状液晶有较大的区别。该类三聚体不但能呈现液晶性, 同时一些三聚体还能形成类似高分子才出现的玻璃态柱状相, 所以三聚体被认为是高分子合成研究的理想模型^[13-15]。

液晶化合物的桥链中引入五元杂环, 可使化合物具有良好的电子亲和性, 成为潜在的电荷传输材料^[16]。1,2,3-三唑五元环是一类非天然的氮杂环, 但是引入该类杂环可使化合物具有生物活性或光电活性等, 在合成化学中成为一类重要的结构单元^[17,18]。在室温条件下, 利用端基炔和烷基或芳基叠氮化合

物通过铜盐催化的 3+2 环加成反应可以合成含有 1,2,3-三唑五元环的化合物, 该类反应被称为“点击化学”。它具有产率高、反应条件简单、多种官能团耐受性等优点, 广泛应用于生物、材料、药物化学等领域^[19]。如果在加热条件下, 此类环加成反应容易生成 1,4-和 1,5-取代的 1,2,3-三唑五元环^[20]。Meldal^[21]和 Sharpless 等^[22]利用一价铜盐作为催化剂, 高产率地合成了纯的 1,4-取代的 1,2,3-三唑化合物。

据我们所知, 将点击化学应用于制备液晶材料, 仅有最近报道的几例棒状液晶的合成^[17, 18, 23-27], 我们曾首次点击合成了苯并菲盘状液晶二聚体, 它由两个苯并菲盘状介晶基元和一个三唑五元环通过两条柔链连接而成^[28]。当芳基叠氮与芳基炔反应, 合成的三唑环与芳环共轭并成为刚性介晶基元的一部分, 这样的连接对介晶性的形成没有显著的不利影响。如果烷基叠氮化合物与烷基炔化合物反应, 三唑五元环将充当柔性链的一部分, 其对介晶性的影响还没有深入研究。液晶含有 1,2,3-三唑五元环作为桥链基比较容易合成。另外, 1,4-取代的 1,2,3-三唑五元环上的氮原子具有孤对电子, 可以使三唑五元环成为良好的氢键受体^[28], 制备离子化合物的前体^[29]或成

为金属配合物的配位基团^[30], 三唑五元环的这种独特的性质使点击化学在液晶合成中的应用更受关注. 本文利用点击反应合成了一系列新型的盘-棒-盘状液晶三聚体, 其桥链含有 1,4-取代的 1,2,3-三唑五元环. 本文利用点击反应合成盘-棒-盘状液晶三聚体的分子设计思想如图 1 所示, 合成路线如式 1.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

¹H NMR 谱由 Varian UNITY INOVA-400 (400 MHz)或 Bruker-Avance-600 (600 MHz)核磁共振仪测定(CDCl₃ 为溶剂, Me₄Si 作内标). 化合物的分子量由 Q-TOF Premier 型质谱仪测定 (ESI 离子源). 液晶化合物偏光显微织构用 XP-201 热台偏光显微镜观测, 温度控制采用 XPR-201 温控仪. 其相变温度和焓变在 TA-DSC Q100 热分析仪上测定, N₂ 气氛下, 升降温速率控制为 10 K·min⁻¹. IR 谱用 16PC 型傅里叶变换红

外光谱仪测定, KBr 压片. X 衍射实验由飞利浦公司生产的 X' Pert Pro MPD DY1291 型 X 射线衍射仪测试, 靶为 Cu 靶($\lambda = 0.1542$ nm).

实验中所用其他溶剂和试剂都为市售商品. 除有特别注明外, 都未做进一步处理而直接使用.

2.2 化合物 HC≡C-CH₂O-C₆H₄-C₆H₄-OCH₂-C≡CH, 1a

将溴丙炔 (360 mg, 3 mmol) 和 K₂CO₃ (200 mg, 1.44 mmol) 加入到 DMF (4 mL)中, 然后再加入 4,4'-

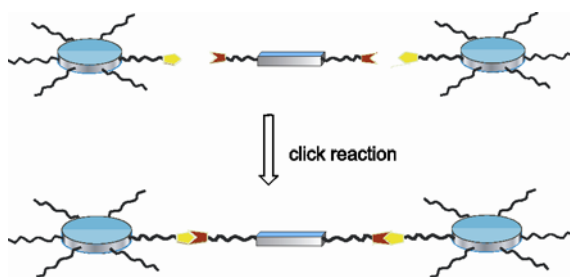
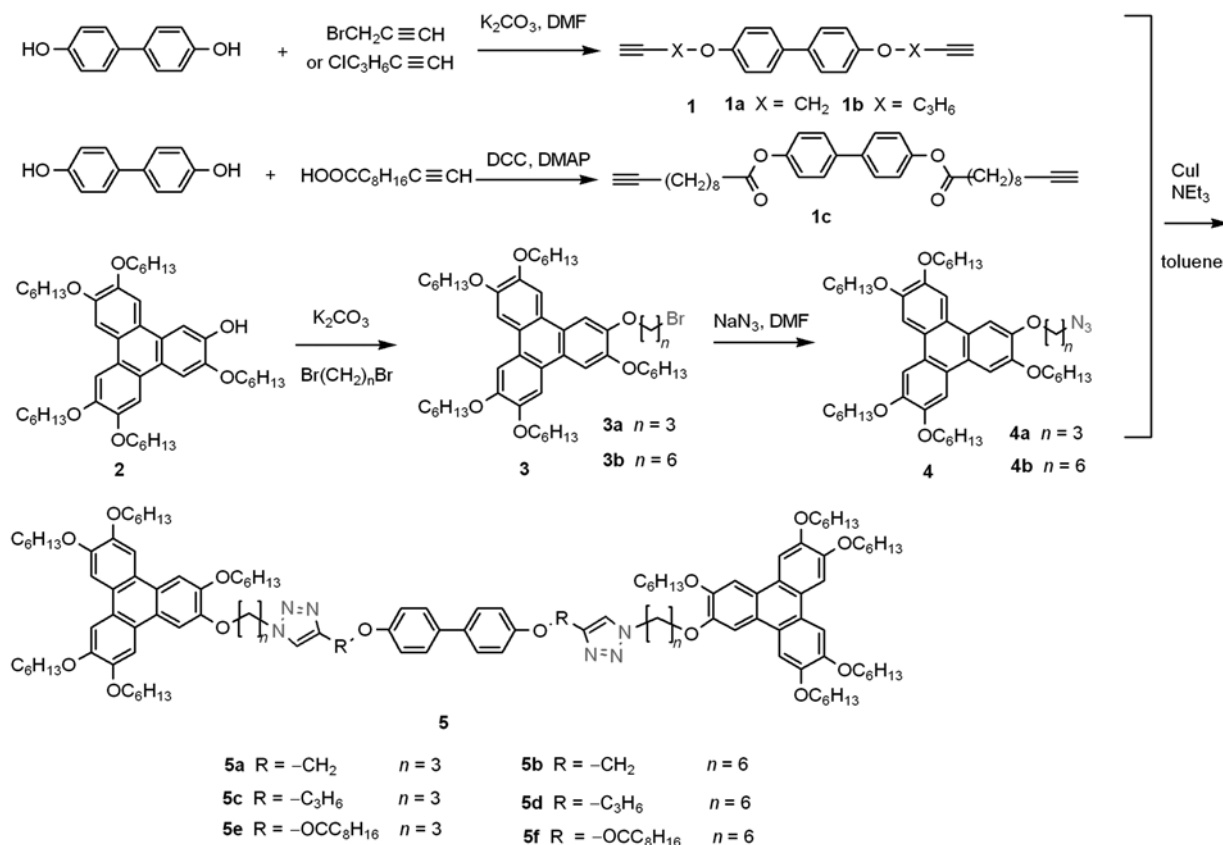


图 1 利用点击反应合成盘-棒-盘状液晶三聚体的模拟图



式 1 点击化学合成盘-棒-盘状液晶三聚体合成路线

联苯二酚 (186 mg, 1 mmol), 混合物在 80 °C 搅拌反应 22 h. 然后在混合物中加入水, 用二氯甲烷萃取二次. 有机相用无水硫酸镁干燥, 蒸除有机溶剂. 硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂: V (二氯甲烷) : V (石油醚) = 2:1, 分出产物用乙醇重结晶得白色固体 (154.4 mg, 0.59 mmol, 58.9%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 M) δ : 7.48 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 7.03 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 4.73 (d, J = 2.4 Hz, 4 H), 2.54 (t, J = 2.4 Hz, 2 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3275 ($\equiv\text{C-H}$ 伸缩振动), 2918 (CH_2 不对称伸缩振动), 2865 (CH_2 对称伸缩振动), 2128 ($\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动), 1603, 1568, 1498, 1453 (芳环骨架振动), 1241 (C-O-C 振动).

2.3 化合物 $\text{HC}\equiv\text{C-C}_3\text{H}_6\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_3\text{H}_6\text{-C}\equiv\text{CH}$, 1b

合成过程类似于 1a: 将 5-氯-1-戊炔 (307.5 mg, 3.0 mmol), K_2CO_3 (200 mg, 1.44 mmol), DMF (4 mL), 4,4'-联苯二酚 (186.0 mg, 1.0 mol) 在 80 °C 时搅拌反应 12 h, 经后处理纯化得白色固体 (273.6 mg, 0.71 mmol, 71.3%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 M) δ : 7.46 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 6.95 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 4.10 (t, J = 6.4 Hz, 4 H), 2.41~2.45 (m, 4 H), 2.01~2.06 (m, 4 H), 1.97 (t, J = 2.4 Hz, 2 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3299 ($\equiv\text{C-H}$ 伸缩振动), 2909 (CH_2 不对称伸缩振动), 2870 (CH_2 对称伸缩振动), 1608, 1569, 1501, 1474 (芳环骨架振动), 1245 (C-O-C 振动).

2.4 化合物 $\text{HC}\equiv\text{C-C}_8\text{H}_{16}\text{COO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}_8\text{H}_{16}\text{-C}\equiv\text{CH}$, 1c

将十一炔酸 (122.7 mg, 0.67 mmol)、DCC (103 mg, 0.5 mmol)、DMAP (15 mg) 加入到 CH_2Cl_2 (8 mL) 中. 然后再加入 4,4'-联苯二酚 (57 mg, 0.31 mol), 混合物在室温下搅拌反应 12 h. 蒸干溶剂, 剩余物用二氯甲烷溶解, 水洗一次. 有机相用无水硫酸镁干燥, 蒸除有机溶剂. 硅胶柱层析分离提纯, 分出产物用乙醇重结晶得白色固体 (112.2 mg, 0.218 mmol, 71.3%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 M) δ : 7.55(d, J = 4.2 Hz, 4H), 7.14(d, J = 4.2 Hz, 4H), 2.58 (t, J = 7.2 Hz, 4 H), 2.18~2.22 (m, 4 H), 1.95 (t, J = 2.8 Hz, 2 H), 1.75~1.80 (m, 4 H), 1.51~1.56 (m, 4 H), 1.38~1.46 (m, 16 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C-H}$ 伸缩振动), 2928 (CH_2 不对称伸缩振动), 2853 (CH_2 对称伸缩振动), 1747 (C=O 振动), 1617, 1492, 1471 (芳环骨架振动).

2.5 催化剂 CuI 的制备

参照文献[31]方法合成: Na_2SO_3 (1.5 g, 11.9 mmol), I_2 (1.0 g, 3.9 mmol) 和 CuSO_4 (2.02 g, 12.6 mmol) H_2O (10 mL), 反应得到 CuI (1.45 g, 96.7%).

2.6 2-羟基-3,6,7,10,10-五己氧基苯并菲 2, $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5\text{OH}$ 的合成

参照文献[32, 33]采用“一锅法”合成: 以邻苯二酚为起始原料, 经醚化得到 2-己氧基苯酚和 1,2-二己氧基苯的混合物, 三氯化铁氧化三聚成环, 再通过分离得到中等产率的单羟基的苯并菲 2.

2.7 化合物 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OC}_3\text{H}_6\text{Br})$, 3a

将 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OH})$ 2-羟基-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲 (1.19 g, 1.6 mmol) 和 K_2CO_3 (883.2 mg, 4 mmol) 加入到丙酮 (10 mL) 中. 然后加入 1,3-二溴丙烷 (0.65 g, 3.2 mmol), 混合物回流搅拌反应 12 h. 然后将混合物倾入水中, 用二氯甲烷萃取两次. 有机相用无水硫酸镁干燥, 蒸除有机溶剂. 硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂: V (二氯甲烷) : V (石油醚) = 1:2, 分出产物用乙醇重结晶得白色固体 (1.09 g, 1.26 mmol, 79%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.89 (s, 1 H), 7.84 (s, 5 H), 4.39 (t, J = 5.6 Hz, 2 H), 4.23 (t, J = 6.4 Hz, 10 H), 3.74 (t, J = 6.4 Hz, 2 H), 2.44~2.50 (m, 2 H), 1.91~1.98 (m, 10 H), 1.54~1.60 (m, 10 H), 1.36~1.41 (m, 20 H), 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 15 H).

2.8 化合物 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{Br})$, 3b^[34]

合成过程类似于 3a, $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OH})$ (1.04 g, 1.4 mmol), K_2CO_3 (400 mg, 2.9 mmol), 丙酮 (10 mL), 1,6-二溴正己烷 (683.2 mg, 2.8 mmol), 回流搅拌反应 12 h, 经后处理纯化得白色固体 (1.08 g, 1.19 mmol, 84.7%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.83 (s, 6 H), 4.23 (t, J = 6.4 Hz, 12 H), 3.45 (t, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.90~1.97 (m, 14 H), 1.56~1.60 (m, 14 H), 1.36 - 1.40 (m, 20 H), 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 15 H).

2.9 化合物 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OC}_3\text{H}_6\text{N}_3)$, 4a^[35]

将 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OC}_3\text{H}_6\text{Br})$ 3a (865 mg, 1 mmol) 和 NaN_3 (650 mg, 10 mmol) 加入到 DMF (10 mL) 中, 室温搅拌反应 6 h. 然后加入水 20 mL, 混合物用二氯甲烷萃取两次. 有机相用无水硫酸镁干燥, 蒸除有

机溶剂. 硅胶柱层析分离提纯, 分出产物用乙醇重结晶得白色固体 (703 mg, 0.85 mmol, 85%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.87 (s, 1 H), 7.84 (s, 5 H), 4.33 (t, $J = 6$ Hz, 2 H), 4.23 (t, $J = 6.4$ Hz, 10 H), 3.66 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 2.18~2.21 (m, 2 H), 1.90~1.98 (m, 10 H), 1.58~1.62 (m, 10 H), 1.36~1.46 (m, 20 H), 0.92~0.96 (m, 15 H).

2.10 化合物 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{N}_3)$, **4b**

合成过程类似于 **4a**, $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{Br})$ (907 mg, 1 mmol), NaN_3 (845 mg, 13 mmol), DMF (10 mL), 室温搅拌反应 6 h, 经后处理纯化得白色固体 (824 mg, 0.95 mmol, 94.8%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.87 (s, 1H), 7.84 (s, 5 H), 4.24 (t, $J = 6.4$ Hz, 12 H), 3.31 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H) 1.91~1.98 (m, 12 H), 1.50~1.72 (m, 16 H), 1.34~1.36 (m, 20H), 0.94 (t, $J = 6.8$ Hz, 15 H).

2.11 目标化合物的合成

将化合物 **1** (0.05 mmol)和 **4** (0.1 mmol)溶解在甲苯 (1.5 mL) 中, 然后加入 CuI (15 mg) 和 NEt_3 (1 mL). 混合物在室温下搅拌反应 12 h. 蒸除甲苯, 剩余固体用硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯}) = 2:1:0.5$ 分出产物用乙醇重结晶得白色固体, 真空干燥后得目标化合物.

化合物 **5a**, 白色固体 (85.5 mg, 0.044 mmol, 87.4%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.84 (s, 10 H), 7.79 (s, 4 H), 7.35 (s, 2 H), 7.33 (s, 2 H), 7.00 (s, 2 H), 6.94 (s, 2 H), 5.21 (s, 4 H), 4.77 (s, 4 H), 4.21~4.26 (m, 24 H), 2.56 (s, 4 H), 1.91~1.97 (m, 20 H), 1.57~1.62 (m, 20 H), 1.38~1.39 (m, 40 H), 0.89~0.95 (m, 30 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3092 ($=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动), 2928 (CH_2 不对称伸缩振动), 2858 (CH_2 对称伸缩振动), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动), 1514, 1466, 1436 (芳环骨架振动). HRMS (ESI) 计算值: $\text{C}_{120}\text{H}_{168}\text{O}_{14}\text{N}_6\text{Na}^+$ 1941.2544, 实验值: 1941.2540.

化合物 **5b**, 白色固体 (75.7 mg, 0.038 mmol, 75.7%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.83 (s, 14 H), 7.49 (s, 4 H), 7.00 (s, 4 H), 5.21 (s, 4 H), 4.48 (s, 4 H), 4.22 (t, $J = 6.0$ Hz, 24 H), 1.78~2.06 (m, 28 H), 1.39~1.65 (m, 68 H), 0.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 30 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3083 ($=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动), 2929 (CH_2 不对称伸缩振动), 2857 (CH_2 对称伸缩振动), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动), 1515, 1465, 1436 (芳环骨架振动).

HRMS (ESI) 计算值: $\text{C}_{124}\text{H}_{176}\text{O}_{14}\text{N}_6\text{Na}^+$ 1997.3170, 实验值: 1997.3166.

化合物 **5c**, 白色固体 (50.6 mg, 0.025 mmol, 66.6%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.83 (s, 14 H), 7.34 (s, 2 H), 7.32 (s, 2 H), 6.81 (s, 2 H), 6.79 (s, 2 H), 4.75 (s, 4 H), 4.20~4.26 (m, 24 H), 3.93 (s, 4 H), 2.98 (s, 4 H), 2.54 (s, 4 H), 2.14 (s, 4 H), 1.56~1.93 (m, 40 H), 1.38~1.39 (m, 40 H), 0.91~0.94 (m, 30 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3073 ($=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动), 2928 (CH_2 不对称伸缩振动), 2858 (CH_2 对称伸缩振动), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动), 1514, 1467, 1436 (芳环骨架振动). HRMS (ESI) 计算值: $\text{C}_{126}\text{H}_{180}\text{O}_{14}\text{N}_6\text{Na}^+$ 2025.3483, 实验值: 2025.3488.

化合物 **5d**, 白色固体 (29.6 mg, 0.014 mmol, 37.4 %). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.83 (s, 14 H), 7.43 (s, 2 H), 7.41 (s, 2 H), 6.86 (s, 2 H), 6.84 (s, 2 H), 4.37 (s, 4 H), 4.22 (t, $J = 6.4$ Hz, 24 H), 3.92 (s, 4 H), 2.92 (s, 4 H), 2.15 (s, 4 H), 1.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 32 H), 1.55~1.65 (m, 20 H), 1.25~1.40 (m, 44 H), 0.91~0.95 (m, 30 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3066 ($=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动), 2929 (CH_2 不对称伸缩振动), 2857 (CH_2 对称伸缩振动), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动), 1514, 1466, 1437 (芳环骨架振动). HRMS (ESI) 计算值: $\text{C}_{130}\text{H}_{188}\text{O}_{14}\text{N}_6\text{Na}^+$ 2081.4166, 实验值: 2081.4109.

化合物 **5e**, 白色固体 (37.1 mg, 0.017 mmol, 48%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.84 (s, 6 H), 7.80 (s, 4 H), 7.77 (s, 4 H), 7.54 (s, 2 H), 7.52 (s, 2 H), 7.13 (s, 2 H), 7.10 (s, 2 H), 4.73 (s, 4 H), 4.21~4.28 (m, 24 H), 2.74 (s, 4 H), 2.47~2.53 (m, 8 H), 1.90~1.97 (m, 20 H), 1.56~1.67 (m, 28 H), 1.39~1.40 (m, 40 H), 1.23~1.26 (m, 8 H), 0.91~0.94 (m, 30 H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3066 ($=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动), 2928 (CH_2 不对称伸缩振动), 2857 (CH_2 对称伸缩振动), 1755 ($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动), 1617 ($\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动), 1515, 1465, 1436 (芳环骨架振动). HRMS (ESI) 计算值: $\text{C}_{136}\text{H}_{196}\text{O}_{16}\text{N}_6\text{Na}^+$ 2193.4633, 实验值: 2193.4637.

化合物 **5f**, 白色固体 (60 mg, 0.027 mmol, 53.3%). ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 400 MHz) δ : 7.83 (s, 14 H), 7.54 (s, 2 H), 7.52 (s, 2 H), 7.13 (s, 2 H), 7.11 (s, 2 H), 4.36 (s, 4 H), 4.55 (t, $J = 6.4$ Hz, 24 H), 2.69 (s, 4 H), 2.55 (t, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 1.90~1.97 (m, 28 H), 1.61~1.76 (m, 36 H), 1.39 (t, $J = 3.6$ Hz, 56 H), 0.93 (t, $J = 6.0$ Hz, 30H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3066 ($=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动), 2928 (CH_2 不对称伸缩振动), 2855 (CH_2 对称伸缩

振动), 1753 (C=O 伸缩振动), 1617 (C=C 和 N=N 伸缩振动), 1514, 1466, 1436 (芳环骨架振动). HRMS (ESI) 计算值: $C_{142}H_{208}O_{16}N_6Na^+$ 2277.5573, 实验值: 2277.5570.

3 结果和讨论

3.1 目标化合物的合成和表征

我们合成了一系列桥链含有[1,2,3]-三唑五元环的盘-棒-盘状苯并菲液晶三聚体, 考察结构与介晶性的关系以指导合成新型的盘状液晶齐聚体、高聚物. 2-羟基-3,6,7,11,12-五己氧基苯并菲 **2** 是合成苯并菲盘状液晶齐聚体的重要中间体^[6]. 合成通过邻苯二酚的醚化反应, $FeCl_3$ 氧化三聚成环, 得到固体产物.

将单羟基苯并菲 **2** 用 1,3-二溴丙烷或 1,6-二溴己烷单醚化得到苯并菲单醚化产物 **3**, 然后再与 NaN_3 发生亲核取代反应, 高产率地得到苯并菲叠氮化合物 **4**. 单羟基苯并菲 **2** 的单醚化反应所选用的溶剂十分重要: 用丙酮作为溶剂主要得到单醚化的苯并菲产物 **3**, 然而选用 DMF 作为溶剂副产物-双醚化的苯并菲二聚体的量增加. 最后联苯炔类化合物 **1** 和苯并菲叠氮化合物 **4** 在甲苯作为溶剂, 催化量的 CuI 和三乙胺体系中, 在室温下发生点击反应得到中等至较高产率的目标化合物 **5**.

本文所合成的化合物结构和纯度都经过 1H NMR(400 或 600 MHz)和红外光谱表征. 三聚体化合物 **5a~f** 在氢谱上具有类似的特征峰, 三唑五元环上的唯一的氢的特征吸收峰出现在化学位移为 7.8 左右; 所有的三聚体的红外光谱都分别在 3066 cm^{-1} 的位置出现一个弱的=C-H 伸缩峰, 在 1615 cm^{-1} 位置出现一个尖锐的 C=C 或 N=N 的伸缩振动, 在 1514, 1466, 1436 cm^{-1} 出现三个特征的芳环振动峰; 所有三聚体化合物经过高分辨率质谱表征, 分子量实测值和计算值一致, 证实了目标化合物的结构.

3.2 X射线衍射研究

所有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. 短链的联苯炔类棒状化合物 **1a** 和 **1b** 未出现介晶相, 长链的联苯炔类化合物 **1c** 呈现典型的 S_A 相的扇型结构^[36]. 苯并菲叠氮化合物 **3** 和 **4** 呈现典型的六

方柱状相, 盘-棒-盘状苯并菲三聚体 **5a~f** 具有介晶性, 通过偏光显微镜观察、结合 X 射线衍射的测试结果判断化合物呈现四方柱状相 (图 2(c), (d)和图 3). 由三聚体 **5** 在 25 °C 时测试的 X 衍射图可以看出, 在小角度区域有两个峰, 这两个峰分别归属于 Col_r 相中 (20), (11)衍射峰. 另外, 在 $2\theta = 21^\circ$ 左右可以明显地

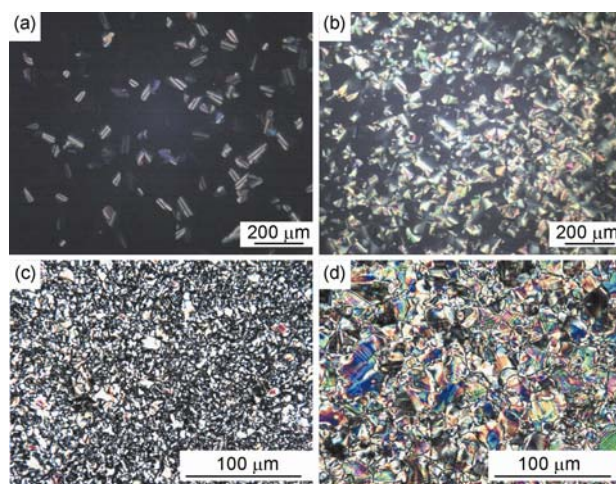


图 2 苯并菲液晶化合物的偏光显微结构. (a) 化合物 **3a** 冷至 88 °C, Col_h 相; (b) 化合物 **4a** 冷至 90 °C, Col_h 相; (c) 化合物 **5b** 冷至 25 °C, Col_r 相; (d) 化合物 **5d** 冷至 25 °C, Col_r 相.

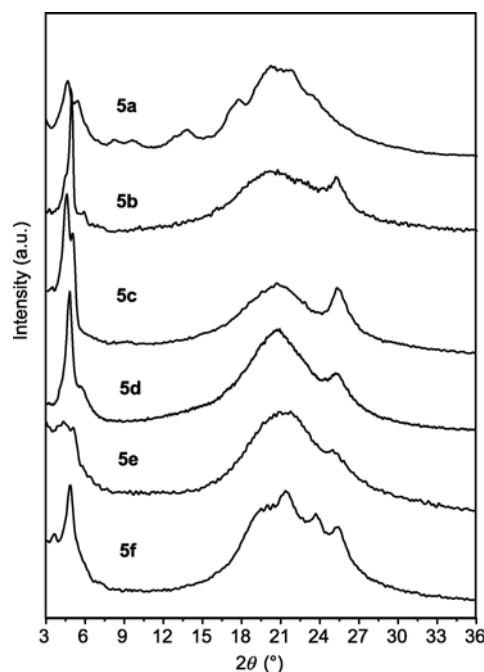


图 3 化合物 **5** 的 X 射线衍射图 (样品缓慢地从液体冷却至 25 °C 时测定)

观察到烷基柔链的一个较大弥散峰. 在较大角度区域 $2\theta = 25^\circ$ 左右可以看到一个强而尖锐的柱内盘与盘之间的间距峰 (**5a** 除外). 从 **5a** 的 X 射线衍射图上可以观察的在 $2\theta = 7.5^\circ \sim 18^\circ$ 的范围内存在多个衍射峰, 这些峰对应的 d 值依次是 10.77, 9.16, 6.89, 6.38 和 $4.98\text{\AA}$, 其比例恰好是 $1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{13}$. 这些比值正好是六方柱状相的衍射峰对应的 d 值比例, 但是我们没有找到晶格参数为(10)的衍射峰, 理论计算其值应为 $18.32\text{\AA}$. 这个值介于 2θ 在 5° 左右的两个强衍射峰 $d = 18.83$ 和 $16.27\text{\AA}$ 之间, 因此我们认为六方柱状相的(10)衍射峰裂分成四方柱状相(20)和(11)的两个衍射峰. 综上, 化合物 **5a** 的介晶性应是四方和六方柱状相混杂. X 射线衍射显示三聚体分子在液晶态时能够组装成有序结构. 从衍射数据可以计算得到三聚体液晶化合物 **5** 的晶格参数见表 1.

3.3 化合物介晶性

所合成的化合物通过差示扫描量热法 (DSC) 测试, 化合物的相转变温度及其相应的焓变见表 2.

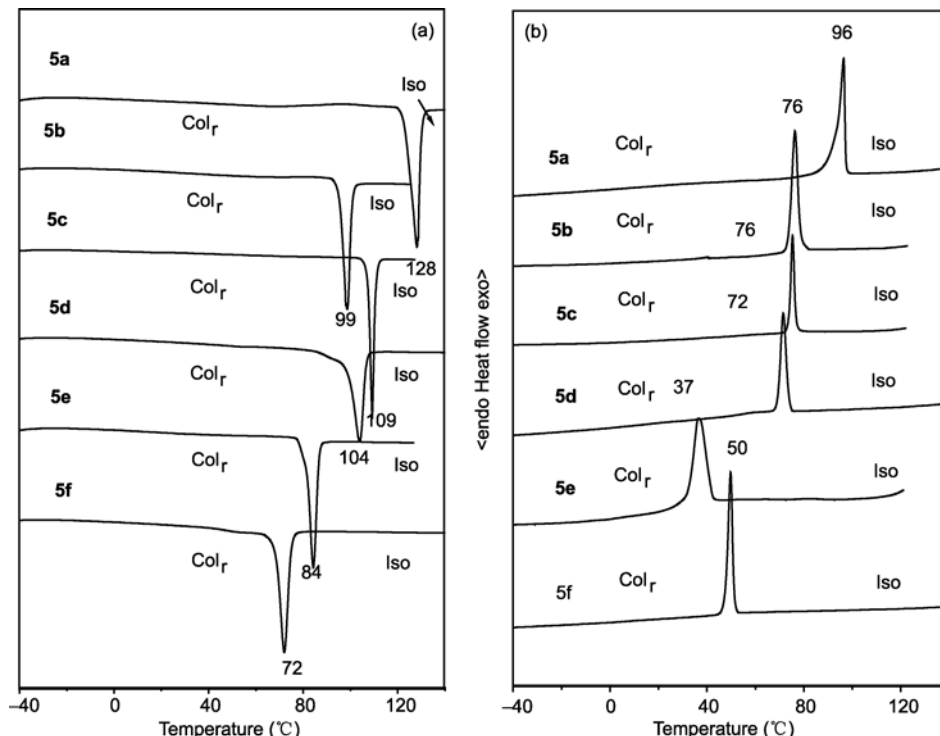


图 4 苯并菲盘状三聚体的 DSC 曲线图. (a) 第二次升温曲线; (b) 第一次降温曲线扫描速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

图 4 是液晶三聚体 **5a~f** 的 DSC 的合图. 通过 DSC 分析, 所有苯并菲三聚体 **5a~f** 具有类似的相态转变行为: 在第一次降温 and 第二次升温过程中都仅有一个相态的转变峰. 在升温过程中出现的峰是柱状相到各相同性液体之间的转变峰 (Col_r → Iso), 降温过程中出现的峰是各相同性液体到柱状相之间的转变峰 (Iso → Col_r). 三聚体 **5a~f** 由于较大的分子体积, 在冷却至 -50°C 时仍未观察到结晶现象. 三聚体均为室温液晶. 在室温下, 其液晶织构能够保持数日不变.

苯并菲中间体 **3b** 和 **4b** 的液晶性与 **3a** 和 **4a** 不同: DSC 和偏光显微镜 (POM) 研究结果显示 **3b** 和 **4b** 是单变液晶; 而 **3a** 和 **4a** 为热力学稳定的互变液晶.

表 1 苯并菲盘状液晶三聚体 **5** 的 X-射线衍射分析数据

Trimers	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	d_4 (Å)	Lattice parameters	
					a	b
5a	18.83	16.27	4.28	—	37.66	18.04
5b	17.64	14.93	4.26	3.52	35.28	16.48
5c	19.10	17.52	4.27	3.51	38.20	19.71
5d	18.23	15.64	4.27	3.52	36.46	17.31
5e	20.07	17.34	4.23	3.57	40.14	19.22
5f	24.08	18.08	4.15	3.50	48.16	19.51

* 样品缓慢地从液体冷却至 25°C 时测定

表2 化合物的热致介晶性 (升降温速率 10 K·min⁻¹)

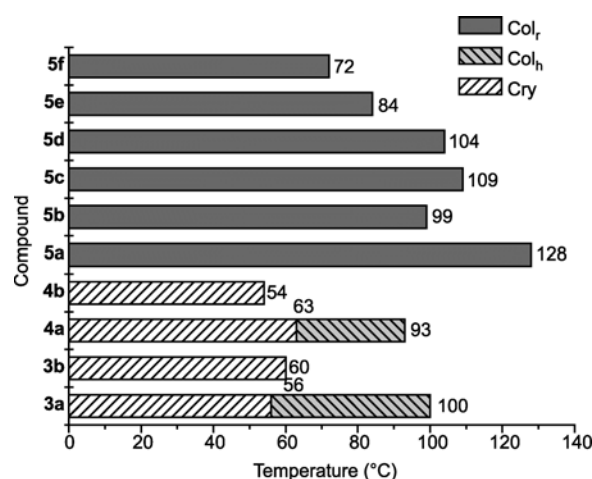
Compound	Second heating	First cooling
	Transition temperature (°C) and enthalpy change (ΔH , kJ/mol)	Transition temperature (°C) and enthalpy change (ΔH , kJ/mol)
1a	Cry 172 (40.87) Iso	Iso 141 (34.48) Cry
1b	Cry ₁ 91 (24.12) Cry ₂ 117 (14.12) Iso	Iso 115 (13.15) Cry ₂ 73 (20.46) Cry ₁
1c	Cry 89 (38.61) S _A 92 (15.69) Iso	Iso 91 (16.21) S _A 75 (39.18) Cry
3a	Cry 56 (32.07) Col _h 100 (4.79) Iso	Iso 99 (4.55) Col _h 28 (32.12) Cry
3b	Cry 60 (41.22) Iso	Iso 51 (1.56) Col _h 47 (38.22) Cry
4a	Cry 63 (37.54) Col _h 93 (3.92) Iso	Iso 90 (3.73) Col _h 41 (33.75) Cry
4b	Cry 54 (40.33) Iso	Iso 49 (1.48) Col _h 44 (38.69) Cry
5a	Col _r 128 (59.68) Iso	Iso 96 (49.59) Col _r
5b	Col _r 99 (41.46) Iso	Iso 76 (30.28) Col _r
5c	Col _r 109 (72.67) Iso	Iso 76 (21.87) Col _r
5d	Col _r 104 (81.70) Iso	Iso 72 (26.91) Col _r
5e	Col _r 84 (88.40) Iso	Iso 37 (31.35) Col _r
5f	Col _r 72 (76.61) Iso	Iso 50 (56.80) Col _r

Cry: 晶态; Col_h: 六方柱状相; Col_r: 四方柱状相; Iso: 液态

此类简单苯并菲化合物的偏光显微结构显示其相态为六方柱状相^[36].

图5是所有苯并菲衍生物的相图. 目标化合物苯并菲盘状液晶三聚体主要由3个分子片段组成: 两个相同的苯并菲介晶基元、两个三唑五元环和一个联苯介晶基元. 这些分子片段通过不同长度的柔性间隔基相连接. 含短链柔性间隔基的三聚体 **5a**, **5c**, **5e** 分别比含长链柔性间隔基的化合物 **5b**, **5d**, **5f** 清亮点温度高. 分别比较化合物 **5a**、**5b** 和 **5c**、**5d** 也可以得到同样结果. 这些结果显示柔性间隔基的长度对三聚体的相转变温度具有较大影响. 苯并菲三聚体在升温过程和降温过程中均未观察到玻璃态转变, 原因可能是盘-棒-盘状分子中的苯并菲介晶基元和联苯介晶基元易自组装使得整个分子之间也容易相互堆积成柱. 本文讨论的三聚体分子可作为相互交错的盘-棒-盘状主链高分子的研究模型^[6].

苯并菲盘状液晶齐聚体包括三聚体具有化学和热力学稳定性, 相对高分子具有单分散性和易于取向成为单畴排列, 能够出现高的电子或空穴传输速率. 这些特点使它具有一定的潜在应用价值. 在这些盘状三聚体结构中, 1,4-取代的1,2,3-三唑五元环上的氮原子具有孤对电子, 可以使三唑五元环成为氢键受体^[28], 制备离子化合物的前体^[29]或成为金属配合物的配位基团^[30]. 因此, 具有三唑五元环结构的液晶化合物有一定的研究价值.

图5 苯并菲衍生物 **3a**~**5f** 的相图

4 结论

在室温条件下, 本文通过 CuI-NEt₃ 体系催化端基炔和端基叠氮化合物的点击反应以较高产率合成了新型盘-棒-盘状液晶三聚体. 此三聚体由两个相同的苯并菲介晶基元、两个三唑五元环和一个联苯介晶基元所组成. 研究表明此类液晶三聚体是室温液晶, 呈现四方柱状液晶相, 具有较宽的介晶温度范围. 此研究显示点击化学是一种合成新型液晶三聚体的有效工具. 利用点击反应合成苯并菲齐聚体、高聚物的研究正在进行中.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50673069, 50973076)资助, 特此致谢.

参考文献

- Kumar S. Recent developments in the chemistry of triphenylene-based discotic liquid crystals. *Liq Cryst*, 2004, 31: 1037—1059
- Adam D, Schuhmacher P, Simmerer J, Haussling L, Simensmeyer K, Etzbach KH, Ringsdorf H, Haarer D. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature* 1994, 371: 141—143
- Monobe H, Shimizu Y, Okamoto S, Enomoto H. Ambipolar charge carrier transport properties in the homologous series of 2,3,6,7,10,11-hexaalkoxytriphenylene. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2007, 476: 277—287
- Sergeyev S, Pisula W, Geerts YH. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 1902—1929
- Shimizu Y, Oikawa K, Nakayama K, Guillon D. Mesophase semiconductors in field effect transistors. *J Mater Chem*, 2007, 17: 4223—4229
- Kumar S. Triphenylene-based discotic liquid crystal dimers, oligomers and polymers. *Liq Cryst*, 2005, 32: 1089—1113
- 冀虹, 赵可清, 余文浩, 汪必琴, 胡平. 二乙炔桥连苯并菲盘状液晶二聚体的合成及其介晶性. 中国科学 B 辑: 化学. 2008, 38: 1088—1099
- Xing CM, Lam JWY, Zhao KQ, Tang BZ. Synthesis and liquid crystalline properties of poly(1-alkyne)s carrying triphenylene discogens. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2008, 46: 2960—2974
- Kreuder W, Ringsdorf H, Schonherr OH, Wendorff JH. The “wheel of mainz” as a liquid crystal?—Structural variation and mesophase properties of trimeric discotic compounds. *Angew Chem Int Ed*, 1987, 26: 1249—1252
- Mahlstedt S, Janietz D. Novel donor-acceptor triple mesogens incorporating disc-like and rod-like molecular sub-units. *Liq Cryst*, 1999, 26: 1359—1369
- Mahlstedt S, Janietz D, Stracke A, Wendorff JH. First triphenylene based non-symmetric donor-acceptor triple mesogen possessing disc-like and rod-like characteristics. *Chem Commun*, 2000, 15—16
- Kouwer PHJ, Pourzand J, Mehl GH. Disc-shaped triphenylenes in a smectic organization. *Chem Commun*, 2004, 66—67
- Boden N, Bushby RJ, Cammidge AN, Martin PS. Glass-forming discotic liquid- crystalline oligomers. *J Mater Chem*, 1995, 5: 1857—1860
- Nobuyuki T, Yasuyuki A, Masaya M, Masatoshi K. Photochemical phase transition and molecular realignment of glass-forming liquid crystals containing cholesterol/azobenzene dimesogenic compounds. *Chem Mater*, 2003, 15: 719—726
- Henderson PA, Imrie CT. Non-symmetric liquid crystal trimers. *Liq Cryst*, 2005, 32: 673—682
- Seed A. Synthesis of self-organizing mesogenic materials containing a sulfur-based five-membered heterocyclic core. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 2046—2069
- Gallardo H, Bortoluzzi AJ, Santos DMPO. Synthesis, crystalline structure and mesomorphic properties of new liquid crystalline 1,2,3-triazole derivatives. *Liq Cryst*, 2008, 35: 719—725
- Conte G, Ely F, Gallardo H. An investigation of the synthesis of chiral LCs based on the [1,2,3]-triazole ring. *Liq Cryst*, 2005, 32: 1213—1222
- Gil MV, Arevalo MJ, López Ó. Click chemistry – What’s in a name? Triazole synthesis and beyond. *Synthesis*, 2007, 1589—1620
- Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2004—2021
- Tornøe CW, Christensen C, Meldal M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J Org Chem*, 2002, 67: 3057—3064
- Rostovtsev VV, Green LG, Fokin VV, Sharpless KB. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2596—2599
- Gallardo H, Ely F, Bortoluzzi AJ, Conte G. Applying click chemistry to synthesis of chiral [1,2,3]-triazole liquid crystals. *Liq Cryst*, 2005, 32: 667—671
- Cristiano R, Santos DMPO, Conte G, Gallardo H. 1,4-Diaryl and Schiff’s base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds. *Liq Cryst*, 2006, 33: 997—1003
- Srividhya D, Manjunathan S, Thirumaran S, Saravanan C, Senthil S. Synthesis and characterization of [1,2,3]-triazole containing liquid crystals through click reaction. *J Mol Struct*, 2009, 927: 7—13
- Saravanan C, Senthil S, Kannan P. Click chemistry-assisted triazole-substituted azobenzene and fulgimide units in the pendant-based copoly(decyloxymethacrylate)s for dual-mode optical switches. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2008, 46: 7843—7860
- Cui ZH, Zhang Y, He SJ. Synthesis of a side chain liquid crystalline polymer containing the cholesteryl moiety via ROP and “click” chemistry. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286: 1553—1559
- Zhao KQ, Bai YF, Hu P, Wang BQ, Shimizu Y. Synthesis of triphenylene discotic liquid crystal dimers: Click chemistry as an efficient tool.

Mol Cryst Liq Cryst, 2009, 509: 77—88

- 29 Kumar A, Pandey PS. Anion recognition by 1,2,3-triazolium receptors: application of click chemistry in anion recognition. *Org Lett*, 2008, 10: 165—168
- 30 Suijkerbuijk BMJM, Aerts BNH, Dijkstra HP, Lutz M, Spek AL, van Koten G, Gebbink RJMK. “Click” 1,2,3-triazoles as tunable ligands for late transition metal complexes. *Dalton Trans*, 2007: 1273—1276
- 31 Kauffman GB, Fang LY. Purification of copper (I) iodide. *Inorgan Syn*, 1983, 22: 101—103
- 32 Krebs FC, Schiodt NC, Batsberg W, Bechgaard K. Purification of 2,3,6,7,10,11-hexamethoxytriphenylene and preparation of hexakiscarbonylmethyl and hexakisacyanomethyl derivatives of 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene. *Synthesis*, 1997, 1285—1290
- 33 余文浩, 赵可清, 汪必琴, 胡平. 氢键稳定的苯并菲盘状液晶的合成及介晶性. *化学学报*, 2007, 65: 1140—1148
- 34 Paraschiv I, de Lange K, Giesbers M, van Lagen B, Grozema FC, Abellon RD, Siebbeles LDA, Sudhölter EJR, Zuilhof H, Marcelis AMT. Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides with pendant triphenylene groups. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5475—5481
- 35 Laschat S, Baro A, Steinke N, Giesselmann F, Hägele C, Scalia G, Judele R, Kapatsina E, Sauer S, Schreivogel A, Tosoni M. Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4832—4887
- 36 Dierking I. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003

Synthesis of disk-rod-disk liquid crystal trimers by using click chemistry

YU WenHao, NIE ShiChang, BAI YueFeng, JING Yang, WANG BiQin, HU Ping & ZHAO KeQing

College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China

Abstract: A series of disk-rod-disk liquid crystal trimers were synthesized. CuI-NEt₃ catalyzed alkyne azide cycloaddition in toluene at room temperature connected two triphenylene discogens to a biphenyl rod-shaped mesogen. The trimers were characterized by using ¹H NMR, IR, and high resolution mass spectrometry. The mesomorphic properties were investigated using polarized optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), and wide-angle X-ray diffraction. The results showed that the trimers exhibited rectangular columnar mesophase (Colr). The length of the flexible spacer connecting the three segments has prominent influence on the phase transition temperatures of the trimers.

Keywords: liquid crystal trimer, triphenylene, rectangular columnar mesophase, click chemistry, copper(I) catalyzed alkyne azide cycloaddition