中国科学 B 辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 6 期: 507 ~ 517
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

含氟链不对称苯并菲盘状液晶的合成及疏氟效应对介晶性的影响

杨高帆, 赵可清*, 余文浩, 胡平, 汪必琴

四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 61006

* 通讯作者, E-mail: kqzhao@sicnu.edu.cn

收稿日期: 2009-01-02; 接受日期: 2009-01-08

摘要 盘状液晶分子中引入氟代烃链并利用疏氟效应(fluorophobic effect)能有效稳定分子的柱状堆积; 低对称性的盘状分子有较低的熔点和宽的介晶相温度范围. 基于此, 本文设计并合成了一系列半氟酯链的不对称苯并菲化合物$C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OCH_3)(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$ (**1**), 及相对应的不含氟化合物$C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OCH_3)(O_2CC_8H_{17})$ (**2**), n = 4~8. 化合物结构通过核磁和质谱表征. 介晶性通过差示扫描量热法和偏光显微镜进行了研究. 结果显示: 化合物均为柱状互变热致液晶. 含氟链化合物 **1a~1e** 与相对应的化合物 **2a~2e** 比较, 有更高的熔点和清亮点. 合成的多数化合物为室温液晶.

关键词
盘状液晶
苯并菲
半氟酯链
柱状相
疏氟效应
分子对称性

1 引言

盘状液晶分子通常是由平面多环芳核及其围绕的多条柔链组成[1]. 苯并菲衍生物是盘状液晶家族中的重要成员[2~4]. 它具有丰富的介晶相, 热和化学性质稳定, 结构易修饰, 合成和纯化容易, 以及易自组装成单畴和沿柱轴较高的电荷传输速率等特点[5~9]. 它在一维导体[10]、光导体[11]、有机发光二极管[12]、气体分子传感器[13]、液晶显示[14]等领域显示出广阔的应用前景. 为了获得不同性质的盘状液晶, 通常需要对化合物的结构进行修饰. 有固定刚性实的苯并菲盘状液晶衍生物, 其介晶性的改变依赖于分子柔链的变化. 主要的方式是改变柔链长度或在柔链中引入亲水[15]、疏水[16]、氢键[17]、氟代[18~22]、含金属[23]、可聚合[24,25]等官能团. 最新研究发现, 在盘状分子中引入氟代烃链, 其亲氟-疏氟效应 (fluorophilic-fluorophobic effect) 能引起微相分离并有效地锚定柱状相, 从而提高柱状相中电荷的传输速率[26].

近年来含半氟代或全氟烃链的棒状液晶研究受到广泛关注[27,28]. 研究表明: 由于氟烃链比碳氢链刚性强, 碳氟烃链引入液晶分子后能有效提高化合物的热稳定性, 增加液晶相温度范围[29,30]. 分子间碳氟链与碳氟链之间相似相容产生亲氟效应(fluorophilic effect), 碳氟烃部分同碳氢和芳香核间相容性差而产生疏氟效应(fluorophobic effect), 由此产生微相分离, 使向列相受到抑制, 近晶相得到增强[31]. 通过分子设计, 这种微相分离作用能增强分子的自组装, 形成一些新的分子堆积形式和相态[32~34]. 含氟烃链的这种特性, 被用于对液晶分子(如铁电、反铁电、甾体类液晶)以及一些高分子材料的改性研究[35~38]. 由于含氟烃链使液晶分子呈现出特殊性质, 将含氟烃链引入苯并菲盘状分子中引起我们的研究兴趣.

Dahn 等[18]最早报道含氟链苯并菲盘状液晶: 苯

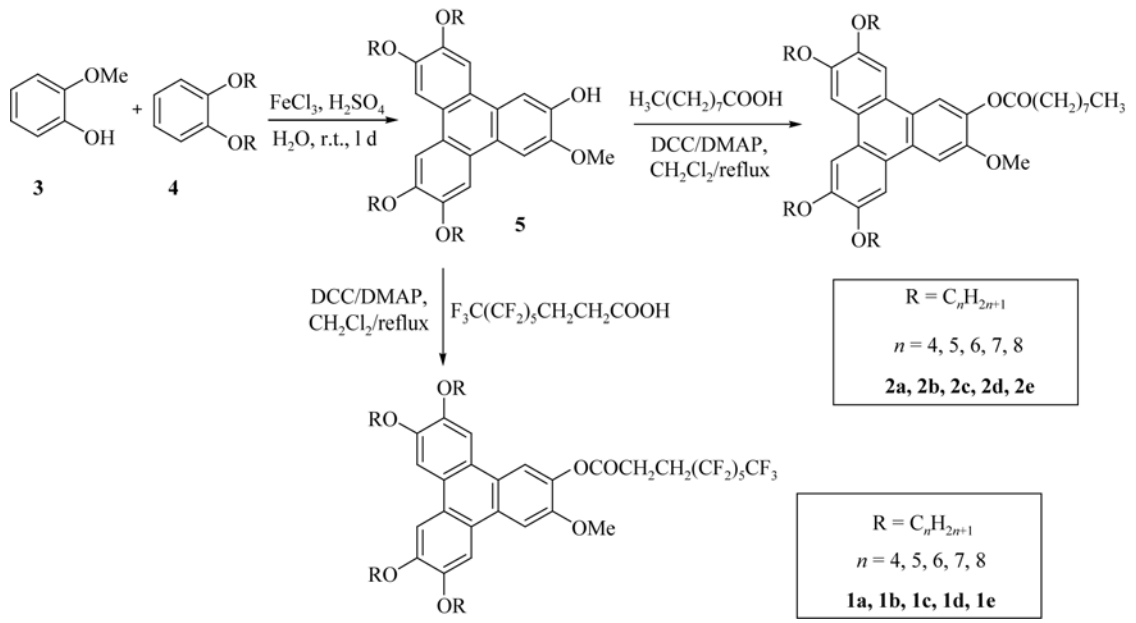
并菲含一条氟酯链和五条戊氧基链时, 化合物清亮点低, 液晶相范围窄; 含一条半氟长烷氧链的化合物没有液晶性; 当苯并菲是含六条相同的半氟醚链时, 化合物液晶相范围变很宽, 熔点低, 清亮点高, 分解温度(215℃)前均是柱状液晶相. Shimizu等[19,20]合成的六条相同侧链都是半氟烷氧基的苯并菲类盘状液晶, 有很高的柱状相稳定性, 同时熔点比不含氟同类物高, 随着含氟亚甲基链的增长, 柱状相稳定性增加. Terasawa等[21]研究发现对称和不对称的三条半氟链和三条烷氧链的苯并菲盘状液晶, 比六条半氟烷氧基的苯并菲盘状液晶柱状相的稳定性高. 这可能是氟链的亲氟效应及疏氟效应对柱状相的热稳定性发挥作用的结果. 由于氟链盘状液晶的报道屈指可数, 该领域的研究有待进一步深入.

盘状液晶通常在有机溶剂中有良好的溶解性, 其作为有机半导体材料的器件加工可通过溶液旋涂或印刷方式进行, 生产成本低. 液晶态下分子的流动性还可使其缺陷自修复. 盘状液晶作为半导体材料需要有高的电荷传输速率, 还需要有高的柱状相有序度、稳定的柱状介晶相以及宽的介晶性温度范围. 降低盘状分子的对称性一定程度上能得到液晶态丰富, 低熔点, 宽介晶性温度范围的室温液晶化合物[39,40]. 我们[22]曾报道一条侧链是含半氟酯链苯并菲盘状液晶化合物$C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$, 以及相对应的不含氟系列的化合物, 含氟化合物液晶相态丰富, 且熔点和清亮点升高, 介晶相温度范围变宽, 柱状相的热稳定性增强. 为降低化合物熔点, 本文拟采用缩短苯并菲核上一条侧链的方法来降低分子的对称性, 以期获得低熔点, 宽介晶温度范围, 液晶态丰富的盘状液晶. 用“一锅法”合成了单羟基苯并菲, 进一步酯化合成了一系列不对称的含半氟酯基的苯并菲盘状液晶化合物 **1**, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$, 以及作为对比的碳氢链化合物 **2**, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)(O_2CC_8H_{17})$. 本文还探讨了氟烃效应、分子对称性和烃基长度对介晶性的影响. 希望本文的研究能为设计合成新的有实用价值的液晶材料提供有用的参考. 目标化合物的合成路线如式 1 所示.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

^{1}H NMR谱在Varian UNITY INOVA-400 (400 MHz)或Bruker-Avance-600 (600 MHz)核磁共振仪测定($CDCl_3$为溶剂, Me_4Si作内标). 化合物的分子量在



式 1 不对称苯并菲盘状液晶化合物的合成

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, XP-201 热台, XPR-201 温控仪. 其相变温度和焓变在 TA-DSC Q100 热分析仪上测定, N_2气氛下, 升降温速率控制为 10 ℃/min. 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. 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 中间体化合物的合成

2.2.1 邻苯二醚(4a~4e)的合成

将邻苯二酚, 溴代烷和研细的 K_2CO_3 加入装有乙醇溶剂的圆底烧瓶中, 再加入催化量的KI, 回流反应 12 h. 经后处理得浅黄色油状液体邻苯二醚 **4a~4e** , 产率为 83%~91%.

2.2.2 2-羟基-3-甲氧基-6,7,10,11-四烷氧基苯并菲(5a-5e)的合成

参照文献[41,42]采用“一锅法”合成: 将邻苯二醚, 愈创木酚加到 70% H_2SO_4 水溶液中. 分批加入 $FeCl_3$氧化剂, 经氧化三聚成环, 得到统计量 2-羟基-3-甲氧基-6,7,10,11-四烷氧基苯并菲和 2,3,6,7,10,11-六烷氧基苯并菲的混合物. 再进行柱层析(SiO_2), 以 CH_2Cl_2-石油醚为洗脱剂, 得到白色固体 **5a~5e**, 产率为 20%~26%.

2.3 目标产物 1a-1e 的合成

2.3.1 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3-甲氧基-6,7,10,11-四丁氧基苯并菲, 1a 的合成

将 **5a** $C_{18}H_6(OC_4H_9)_4(OMe)OH$ (73 mg, 0.13 mmol), $C_6F_{13}C_2H_4CO_2H$ (64 mg, 0.16 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 与CH_2Cl_2 10 mL混合并加热回流 48 h. 薄层层析跟踪 [展开剂为 *V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷)=1∶1], 反应完全. 蒸干溶剂得黄色粘状物, 硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂: *V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷)=1∶1, 分出产物用乙醇重结晶得淡黄色固体, 真空干燥后得目标产物 **1a**(103 mg, 85%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ: 1.03~1.06 (m, 12H, 4×C**H**$_3$), 1.57~1.65 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.90~1.95 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.65~2.72 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 3.03 (t, J = 7.80 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.05(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.20~4.26(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.76 (s, 1H, Ar**H**), 7.82 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**), 7.87 (s, 2H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS *m*/*z* (ESI): 959(M+Na$^+$), 937(M+H$^+$).

2.3.2 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3-甲氧基-6,7,10,11-四戊氧基苯并菲, 1b 的合成

将 **5b** $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OMe)OH$ (81 mg, 0.13 mmol), $C_6F_{13}C_2H_4CO_2H$ (64 mg, 0.16 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 中反应, 经后处理纯化得 **1b** (99 mg, 77%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ: 0.96~0.99 (m, 12H, 4×C**H**$_3$), 1.43~1.50 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.55~1.60 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.92~1.98 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.63~2.72 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 3.03 (t, J = 7.62 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.06(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.20~4.26(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.76 (s, 1H, Ar**H**), 7.81 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**), 7.87 (s, 1H, Ar**H**), 7.88 (s, 1H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS *m*/*z* (ESI): 1015(M+Na$^+$), 993(M+H$^+$).

2.3.3 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3-甲氧基-6,7,10,11-四己氧基苯并菲, 1c 的合成

将 **5c** $C_{18}H_6(OC_6H_{13})_4(OMe)OH$ (82 mg, 0.12 mmol), $C_6F_{13}C_2H_4CO_2H$ (59 mg, 0.15 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 反应, 经后处理纯化得 **1c**(90 mg, 72%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ: 0.92~0.95 (m, 12H, 4×C**H**$_3$), 1.39~1.40 (m, 16H, 8×C**H**$_2$), 1.57~1.68 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.91~1.97 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.63~2.72 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 3.03 (t, J = 7.68 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.06(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.20~4.25(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.76 (s, 1H, Ar**H**), 7.82 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**) , 7.87 (s, 1H, Ar**H**), 7.88 (s, 1H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**) MS *m*/*z* (ESI): 1071(M+Na$^+$).

2.3.4 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3-甲氧基-6,7,10,11-四庚氧基苯并菲, 1d 的合成

将 **5d** $C_{18}H_6(OC_7H_{15})_4(OMe)OH$ (86 mg, 0.12 mmol), $C_6F_{13}C_2H_4CO_2H$ (59 mg, 0.15 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 中反应, 经后处理纯化得 **1d** (80 mg, 60%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ: 0.90~0.92 (m, 12H,

4×C**H**$_3$), 1.34~1.35(m, 16H, 8×C**H**$_2$), 1.42-1.43 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.54~1.60 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.91~1.97 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.64~2.71 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 3.03 (t, J = 7.56 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.05(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.20~4.25(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.76 (s, 1H, Ar**H**), 7.82 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**) , 7.87 (s, 1H, Ar**H**), 7.88 (s, 1H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS m/z (ESI): 1129($M+Na^+$), 1106($M+H^+$).

2.3.5 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3-甲氧基-6,7,10,11-四辛氧基苯并菲, 1e 的合成

将 **5e** $C_{18}H_6(OC_8H_{17})_4(OMe)OH$ (93 mg, 0.12 mmol), $C_6F_{13}C_2H_4CO_2H$ (59 mg, 0.15 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 中反应, 经后处理纯化得 **1e**(70 mg, 51%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ: 0.88~0.91 (m, 12H, 4×C**H**$_3$), 1.26~1.36(m, 24H, 12×C**H**$_2$), 1.39~1.44 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.54~1.60 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.91~1.97 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.64~2.70 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 3.03 (t, J = 7.62 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.05(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.19~4.25(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.76 (s, 1H, Ar**H**), 7.82 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**), 7.87 (s, 1H, Ar**H**), 7.88 (s, 1H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS m/z (ESI): 1161 ($M+H^+$).

2.4 目标产物 2a~2e 的合成

2.4.1 2-壬酰氧基-3-甲氧基-6,7,10,11-四丁氧基苯并菲, 2a 的合成

将 **5a** $C_{18}H_6(OC_4H_9)_4(OMe)OH$ (73 mg, 0.13 mmol), $H(CH_2)_8CO_2H$ (26 mg, 0.16 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mL CH_2Cl_2 中加热回流 48 h. 薄层层析(TLC)跟踪[展开剂为 V(石油醚)∶V(二氯甲烷)=1∶1], 反应完全. 蒸干溶剂得黄色粘状物, 柱层析分离提纯, 洗脱剂: V(石油醚)∶V(二氯甲烷)=1∶1.2, 分出产物用乙醇重结晶得淡黄色固体, 真空干燥后得 **2a**(56 mg, 62%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz) δ: 0.89~0.92 (m, 3H, 1×C**H**$_3$), 1.02~1.07 (m, 12H, 4×C**H**$_3$), 1.31~1.41 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.46~1.53 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 1.57~1.66 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.81~1.98(m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.69 (t, J = 7.20 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.06(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.20~4.27(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.78 (s, 1H, Ar**H**), 7.82 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**), 7.87 (s, 1H, Ar**H**), 7.88 (s, 1H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS m/z (ESI): 725($M+Na^+$), 703($M+H^+$).

2.4.2 2-壬酰氧基-3-甲氧基-6,7,10,11-四戊氧基苯并菲, 2b 的合成

将 **5b** $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OMe)OH$ (81 mg, 0.13 mmol), $H(CH_2)_8CO_2H$ (26 mg, 0.16 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 中反应, 经后处理纯化得 **2b**(80 mg, 81%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz) δ: 0.89~0.92 (m, 3H, 1×C**H**$_3$), 0.96~1.00 (m, 12H, 4×C**H**$_3$), 1.32~1.36 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.41~1.50 (m, 10H, 5×C**H**$_2$), 1.54~1.60 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 1.83~1.86 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 1.91~1.98(m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.69 (t, J = 7.20 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.06(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.20~4.26(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.78(s, 1H, Ar**H**), 7.82(s, 1H, Ar**H**), 7.83(s, 1H, Ar**H**) , 7.88(s, 2H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS m/z (ESI): 782($M+Na^+$).

2.4.3 2-壬酰氧基-3-甲氧基-6,7,10,11-四己氧基苯并菲, 2c 的合成

将 **5c** $C_{18}H_6(OC_6H_{13})_4(OMe)OH$ (82 mg, 0.12 mmol), $H(CH_2)_8CO_2H$ (24 mg, 0.15 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 中反应, 经后处理纯化得 **2c**(82 mg, 84%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz) δ: 0.89~0.95 (m, 15H, 5×C**H**$_3$), 1.25~1.34 (m, 4H, 2×C**H**$_2$), 1.36~1.44 (m, 18H, 9×C**H**$_2$), 1.45~1.60 (m, 12H, 6×C**H**$_2$), 1.81~1.86 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 1.88~1.99 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.69 (t, J = 7.60 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.06(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.19~4.26(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.78 (s, 1H, Ar**H**), 7.82 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**) , 7.87 (s, 1H, Ar**H**), 7.88 (s, 1H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS m/z (ESI): 816 ($M+H^+$).

2.4.4 2-壬酰氧基-3-甲氧基-6,7,10,11-四庚氧基苯并菲, 2d 的合成

将 **5d** $C_{18}H_6(OC_7H_{15})_4(OMe)OH$ (86 mg, 0.12 mmol), $H(CH_2)_8CO_2H$ (24 mg, 0.15 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 中反应, 经后处理纯化得 **2d**(60 mg, 57%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz) δ: 0.89~0.93 (m, 15H, 5×C**H**$_3$), 1.32~1.35 (m, 20H, 10×C**H**$_2$), 1.38-1.47 (m, 10H, 5×C**H**$_2$), 1.49~1.61 (m, 12H, 6×C**H**$_2$), 1.81~1.86 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 1.90-1.99 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.69 (t, J = 7.20 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.06(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.21~4.24(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.78 (s, 1H, Ar**H**), 7.82

(s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, A**rH**), 7.87 (s, 2H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS *m*/*z* (ESI): 894($M+Na^+$), 872($M+H^+$).

2.4.5 2-壬酰氧基-3-甲氧基-6,7,10,11-四辛氧基苯并菲, 2e 的合成

将 **5e** $C_{18}H_6(OC_8H_{17})_4(OMe)OH$ (93 mg, 0.12 mmol), $H(CH_2)_8CO_2H$ (24 mg, 0.15 mmol), DCC (82 mg, 0.4 mmol)及催化量的DMAP, 加入 10 mLCH_2Cl_2 中反应, 经后处理纯化得 **2e**(89 mg, 81%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz) δ: 0.88-0.91 (m, 15H, 5×C**H**$_3$), 1.31~1.44 (m, 38H, 19×CH_2), 1.45~1.57 (m, 12H, 6×C**H**$_2$), 1.81-1.88 (m, 2H, 1×C**H**$_2$), 1.90~1.99 (m, 8H, 4×C**H**$_2$), 2.69 (t, J = 7.60 Hz, 2H, 1×C**H**$_2$), 4.05(s, 3H, 1×ArOC**H**$_3$), 4.19~4.26(m, 8H, 3×ArOC**H**$_2$), 7.78 (s, 1H, Ar**H**), 7.82 (s, 1H, Ar**H**), 7.83 (s, 1H, Ar**H**) , 7.87 (s, 1H, Ar**H**), 7.88 (s, 1H, Ar**H**), 8.07 (s, 1H, Ar**H**). MS *m*/*z* (ESI): 950($M+Na^+$), 928($M+H^+$).

3 结果和讨论

3.1 目标化合物的合成和表征

本文以邻苯二酚为起始原料, 经分别醚化得到邻苯二醚 **4a~4e**, 然后再与愈创木酚 **3** 混合, 用$FeCl_3$ 氧化三聚成环, 即“一锅法”合成了 2-羟基-3-甲氧基-6,7,10,11-四烷氧基苯并菲和 2,3,6,7,10,11-六烷氧基苯并菲混和物, 再通过简单的分离得到中等产率的单羟基的苯并菲 **5**. 此方法合成路线短, 分离纯化简单.

本文中羟基苯并菲的酯化反应是通过酸与酚在脱水剂 DCC (N,N-二环己基碳二亚胺)和催化剂 DMAP (*N*,*N*-二甲氨基吡啶)作用下进行. 该法具有操作简单、污染小、反应条件温和、产率高、产品易提纯等优点. 与酰氯酯化反应相比, 本方法不仅步骤少, 还避免了毒性较大二氯亚砜和酰氯, 并得到较高产率的目标化合物 **1** 和 **2**.

十个化合物 **1a~1e**, **2a~2e** 的结构和纯度都经过 ^{1}H NMR, 和质谱确认. **1a~1e**表现在氢谱上, 这些苯并菲化合物在化学位移δ为 7.76~8.07 左右, 都有苯并菲上 6 个单峰芳氢的特征吸收峰. 在化学位移δ为 4.19~4.26 范围内都有四条烷氧基链上与氧相邻的亚甲基氢(—OC**H**$_2$—)的特征峰. 在化学位移δ为 4.05 处为甲氧基(—OC**H**$_3$)的特征单峰. 在化学位移δ为 3.03 处为含氟酯链上邻近酯基的氢(RfCH_2C**H**$_2$$CO_2$—)的一个三重峰; 在化学位移$\delta$为 2.63~2.72 范围内为含氟酯链上邻近氟的氢(RfCH_2C**H**$_2$$CO_2$—)的一个多重峰; 在化学位移$\delta$为 0.88~0.95 范围内为一个多重峰, 是四个烷氧基末端—C**H**$_3$的特征峰.

化合物 **2a~2e** 表现在氢谱上, 这些苯并菲化合物在化学位移 δ 为 7.78~8.07 左右, 都有苯并菲上芳氢的特征吸收峰的 6 个 H. 在化学位移 δ 为 4.19~4.26 范围内都有四条烷氧基链上与氧相邻的亚甲基氢(—OC**H**$_2$—)的特征峰. 在化学位移δ为 4.06 处为甲氧基(—OC**H**$_3$)的特征峰. 在化学位移δ为 2.69 处为邻近酯基的氢(—O_2CC**H**$_2$R)的一个三重峰. 在化学位移δ为 1.25~1.99 范围内是五个烷氧基末端—C**H**$_3$的特征峰. 核磁和质谱的表征结果与化合物结构一致.

3.2 化合物介晶性

化合物 **1a~1e**, **2a~2e** 的相态由差示扫描量热法(DSC) 和偏光显微镜(POM)观察确定, 两种方法所得到的结果可以相互支持. 化合物的相转变温度及其相应的焓变、熵变见表 1. 图 1 是化合物 **1a~1e** 的 DSC 的合图. 结合表 1 中列出的相态间焓变值, 可以确定化合物 **1a**, **1b** 有三个液晶态. 而其他化合物都只有一个液晶态, 且只有化合物 **1c~1e** 在升温中和降温过程中测到了熔点和结晶点. 图 2 是化合物 **2a~2e** 的 DSC 的合图. 这一系列化合物除 **2e** 在二次升温中出现晶态到晶态和晶体到液晶态的转变峰, 其余化合物都在第二次升温和第一次降温过程中未观察到明显的熔点峰和结晶峰.

化合物 **1a**在偏光显微镜下观察, 先加热样品至清亮后缓慢降温, 出现典型的六方柱状相织构, 如图 3(a). 在 93℃有一明显的相变, 其织构如图 3(b)所示. 继续降温, 又出现一次织构变化, 如图 3(c)所示. DSC测试结果也显示有对应的三个转变峰, 其焓变值较小, 分别是 3.37, 0.45, 6.78 kJ/mol, 因此推断是 Col 相态间的转变, 分别表示为Col_1, Col_2和Col_3. 化合物 **1a**与 **1b**情况相似, 因此初步确定化合物 **1a**, **1b** 的相态为柱状相(Col). **1c~1e** 和 **2a~2e**都为六方柱状相 (Col_h), 如图 3(d). 化合物的柱状相态点阵结构有待于X射线衍射的进一步分析.

表 1　苯并菲衍生物 1a~1e, 2a~2e热致介晶性[a)]

化合物(*n*)	相转变温度及焓变、熵变	
	第二次升温 *T*/℃(Δ*H*, kJ·mol^{-1}, Δ*S*, J·mol^{-1}·K^{-1})	第一次降温 *T*/℃(Δ*H*, kJ·mol^{-1}, Δ*S*, J·mol^{-1}·K^{-1})
1a (4)	Col_3 69 (1.56, 3.73) Col_2 93 (0.16, 0.45) Col_1 143 (2.82, 6.78) I	I 141 (2.76, 6.67) $Col_1$87 (0.21, 0.57) Col_2 58 (1.08, 3.26) Col_3
1b (5)	Col_3 27 (0.43, 1.43) Col_2 31 (0.01, 0.45) Col_1 167 (4.34, 9.85) I	I 165 (3.98, 9.09) Col_1 21 (0.19, 0.65) $Col_2$16 (0.45, 1.56) Col_3
1c (6)	Cry 83 (25.84, 72.54) Col_h 175 (5.16, 11.52) I	I 173 (5.28, 11.84) Col_h -10(8.23, 31.29) Cry
1d (7)	Cry 76 (25.60, 73.45) Col_h 182 (6.14, 13.57) I	I 180 (5.96, 13.18) Col_h -5(13.92, 51.97) Cry
1e (8)	Cry 73 (30.35, 87.68) Col_h 183 (7.26, 15.94) I	I 181 (7.12, 15.69) Col_h 2(20.91, 76.16) Cry
2a (4)	Col_h 116 (3.63, 9.34) I	I 113 (3.31, 8.59) Col_h
2b (5)	Col_h 138 (7.33, 17.86) I	I 137 (7.17, 17.51) Col_h
2c (6)	Col_h 136 (6.51, 15.90) I	I 134 (6.61, 16.23) Col_h
2d (7)	Col_h 137 (7.10, 17.30) I	I 135 (6.68, 16.36) Col_h
2e (8)	Cry_2 12 (5.57, 19.6) Cry_1 92 (13.94, 38.18) Col_h 134 (6.38, 15.69) I	I 132 (6.36, 15.72) Col_h

a) Cry: 晶态; Col_h: 六方柱状相; Col: 柱状相; I: 液态

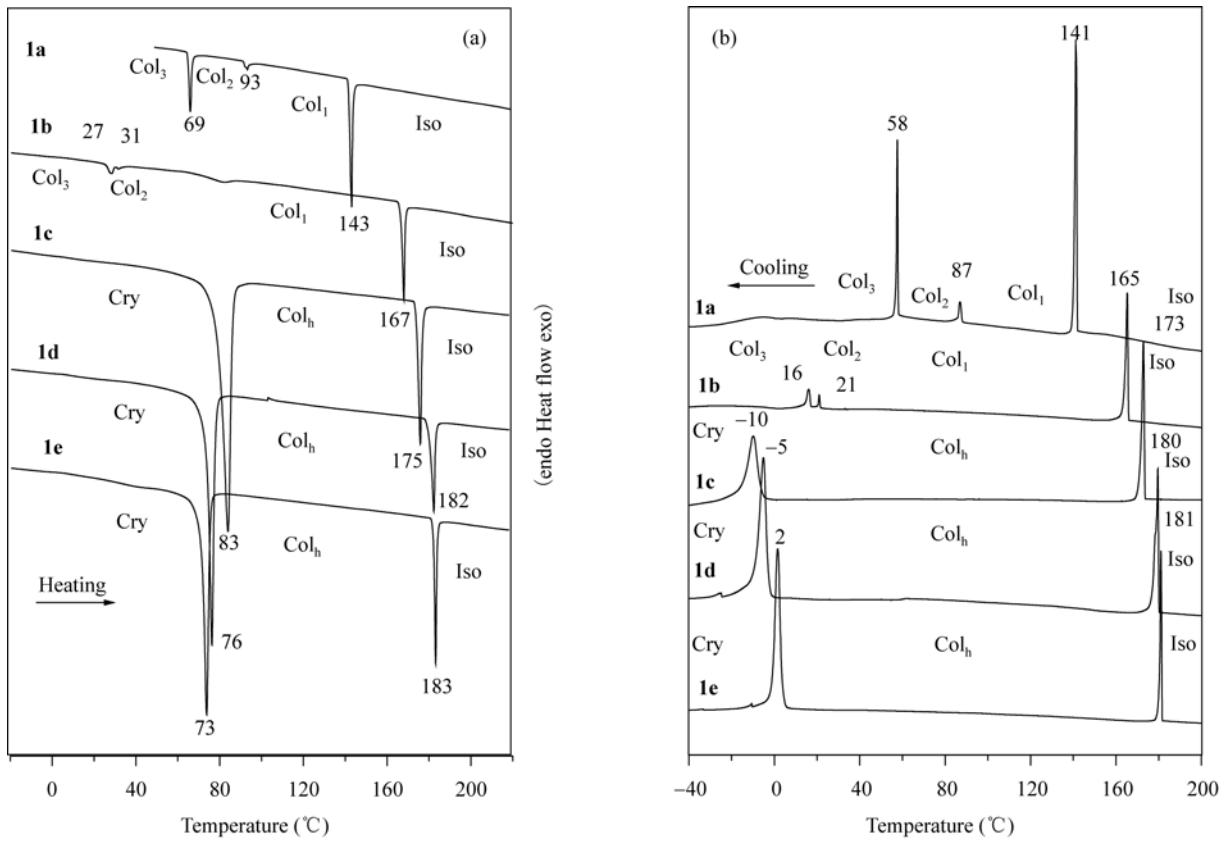


图 1　苯并菲衍生物 1a~1e, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)$ $(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$ (n = 4~8)的DSC曲线图

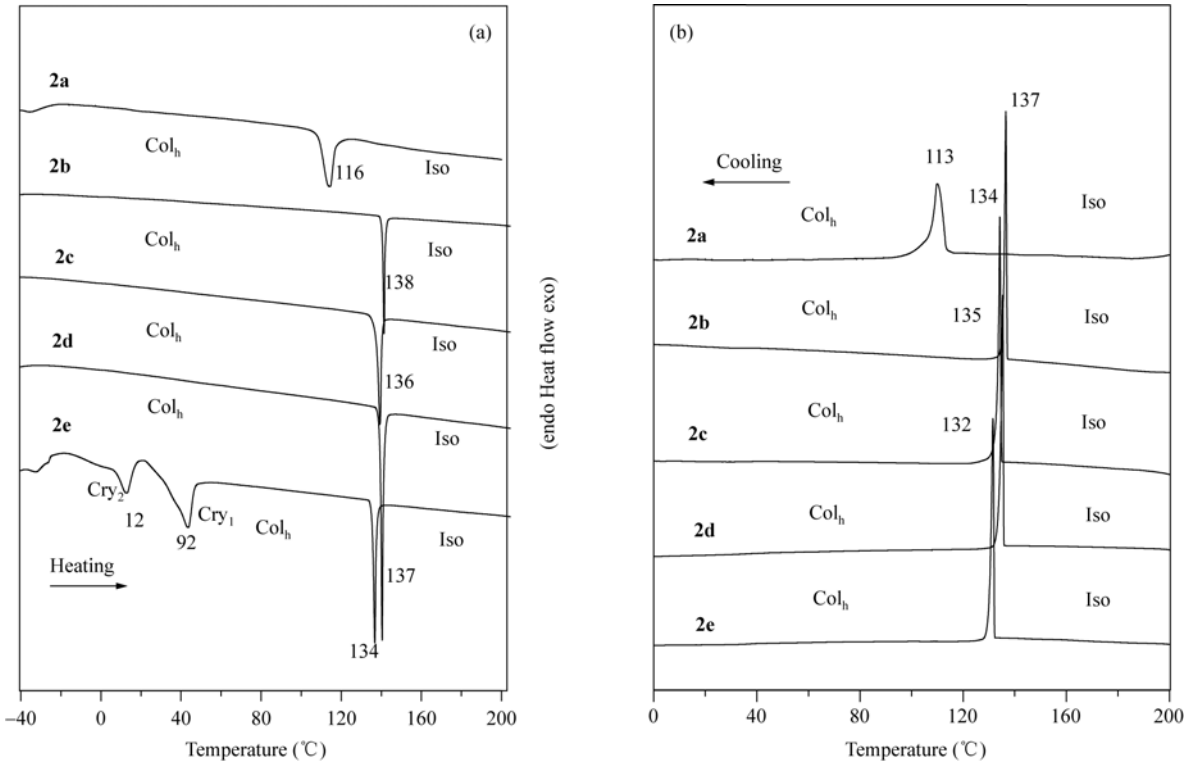


图 2 苯并菲衍生物 2a~2e, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)$ $(O_2CC_8H_{17})$ (n = 4~8)的DSC曲线图

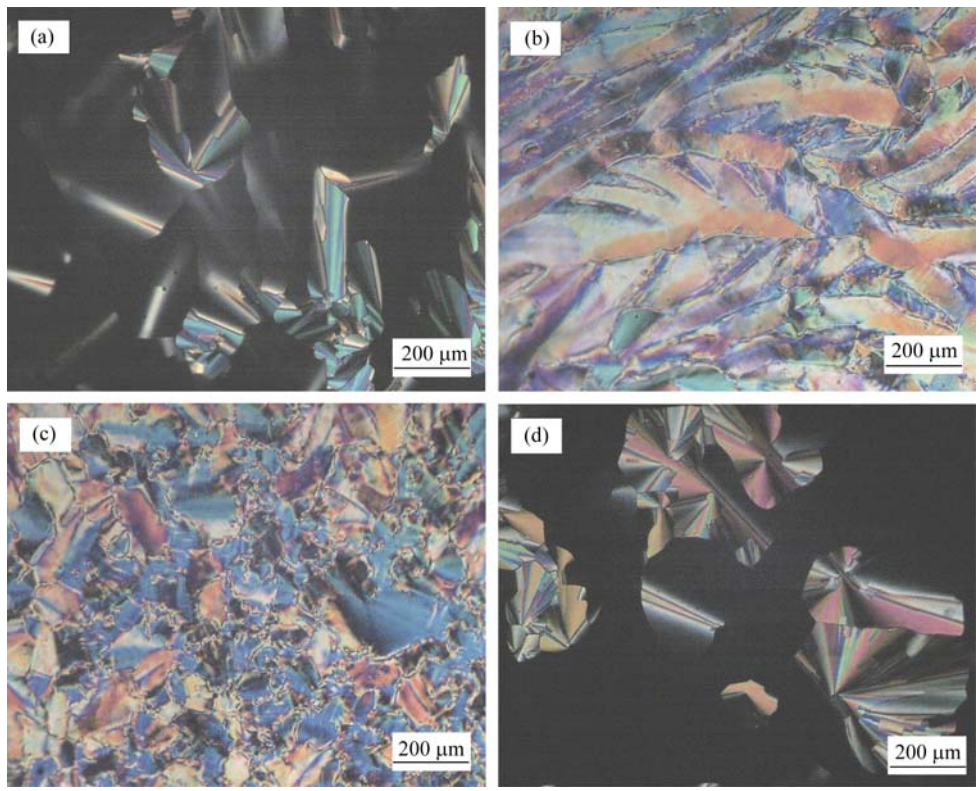


图 3 苯并菲液晶化合物的偏光显微织构

(a) Col_1相, 1a冷至 134 ℃; (b) Col_2相, 1a 冷至 87 ℃; (c) Col_3相, 1a冷至 46 ℃; (d) Col_h相, 2b冷至 75 ℃

3.3 化合物结构与介晶性的关系

分析表 1 数据可以看出, 半氟酯链化合物 **1a~1e** 的清亮点随着烷氧链增长而升高. 而碳氢链化合物 **2a~2e** 清亮点随着烷氧链增长无太大变化, 略呈现奇偶效应. 图 4 中化合物从柱状相到各向同性液体之间转变的熵变值($\Delta S\mathrm{Col_h}\rightarrow\mathrm{Iso}$)可以看出: 系列 **2** 化合物烷氧链碳原子数增加的过程中, 奇数碳醚链化合物的清亮熵变值大于相邻偶数碳醚链化合物的清亮熵变值. Marcelis [43] 在报道系列化合物 $C_{18}H_6(OC_6H_{13})_5(OC_nH_{2n+1})$, n = 2~14 时也出现了相类似的奇偶效应. 但对氟链化合物而言, **1a~1e** 的清亮熵变值随着烷氧链增长而增加, 奇偶效应消失了. 这说明氟链效应是主导作用. 烃链碳原子数为 4~7 时, 化合物 **1** 的清亮点熵变值小于化合物 **2**, 这可以推测含氟物质柱状相的有序性比相应的无氟物质低. 当碳原子数为 8 时, **1e** 的清亮点熵变值略大于 **2e**, 这表明随着醚链的增长, 含氟化合物的柱状相有序性明显增强, 而不含氟化合物柱状相的有序性略有降低.

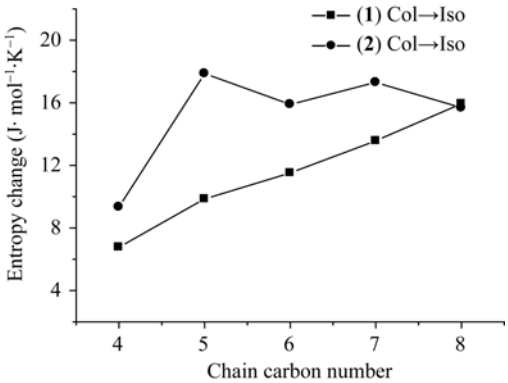


图 4 系列 1, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$和系列 2, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)(O_2CC_8H_{17})$ 的清亮熵变随柔链长度(n)的变化图

(熵变 $\Delta S=\Delta H/T$)

对比两个系列化合物, 氟链化合物的熔点和清亮点明显高于无氟系列化合物, 整个液晶相出现在一个更高的温度区间, 液晶相的稳定性增强. 原因是含氟烃链比碳氢链刚性强, 增强了整个盘状分子的刚性, 半氟酯链与分子其他部分的烃链和芳核的相容性差, 二因素使化合物熔点和清亮点升高, 液晶相变宽. 另外, 只有化合物 **1c~1e** (n = 6~8) 出现了结晶点, 而其他化合物都没有出现结晶点. 原因是本文合成的苯并菲有一甲氧基, 一酯链, 四醚链, 侧链长度参差不齐, 分子对称性差, 导致刚性盘与盘之间以及柔链的有序重叠堆积比较困难, 化合物不易结晶. 所以在很低的温度时仍然保持液晶性. 当烷氧链长度增加(n = 6~8), 分子对称性改善, 以及含氟酯链的刚性, 使化合物整体更易排列整齐而可能出现结晶现象. 因此在分子对称性的增加和氟效应的共同影响下, **1c~1e** 在检测范围内出现了结晶点和熔点. 而碳氢链系列苯并菲 **2a~2e** 无氟烃链效应, 均没有出现熔点和结晶点.

为了更好了解含氟链苯并菲衍生物结构-介晶性间关系, 表 2 列出了文献报道的相关化合物和本文合成的两个化合物的液晶数据. 将 **1b** 与 **6**, **2c** 与 **8** 对比发现, 将五条醚链中一条缩短为—OMe 基, 化合物清亮点不会降低, 而结晶点可能会降低, 液晶相会变宽. 将化合物 **7** 与 **1b** 和 **6** 比较显示, 氟烃链长度达到一定程度时, 才会有明显的“疏氟效应”, 即化合物清亮点升高, 柱状相稳定性增强.

表 2 苯并菲衍生物$C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4R^1\ R^2$结构-介晶性关系

化合物.	$C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4R^1\ R^2$				文献
	n	R^1	R^2	介晶性	
1b	5	OMe	$O_2CC_2H_4C_6F_{13}$	Col_3 27 Col_2 31 Col_1 167 I	本文
6	5	OC_5H_{11}	$O_2CC_2H_4C_6F_{13}$	Col_{3a} 40 Col_{2a} 73 Col_{1a} 166 I	[21]
7	5	OC_5H_{11}	$O_2CC_4H_8C_4F_9$	Cry 38 Col_h 98 I	[17]
2c	6	OMe	$O_2CC_8H_{17}$	Col_h 136 I	本文
8	6	OC_6H_{13}	$O_2CC_8H_{17}$	Col_h 137 I	[21]

4 结论

本文合成了一系列不对称含半氟酯基苯并菲盘状液晶化合物**1**, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)$ $(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$, 以及相对应不含氟系列化合物 **2**, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)(O_2CC_8H_{17})$. 研究表明含氟链化合物熔点和清亮点明显高于无氟化合物, 整个液晶相出现在一个更高的温度区间, 液晶相的稳定性增强. 本文合成的化合物与曾报道 [22] 的化合物$C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5$ $(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5$ $(O_2CC_8H_{17})$相比, 其中一条柔链缩短为甲氧基, 结果是盘状液晶化合物的熔点和清亮点降低, 介晶温度范围更宽. 合成的十个化合物中多数是室温液晶. 本文研究显示, 利用分子对称性改变、柔链长度的变化以及半氟酯链的疏氟效应对化合物液晶性的影响, 对盘状化合物分子进行设计, 可以获得满足不同需要的盘状液晶化合物.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(批准号: 50473062, 50673069, 50811140156)资助, 特此致谢.

参考文献

1 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[DOI]

2 Kumar S. Recent developments in the chemistry of triphenylene-based discotic liquid crystals. Liq Cryst, 2004, 31: 1037—1059[DOI]

3 Kumar S. Triphenylene-based discotic liquid crystal dimers, oligomers and polymers. Liq Cryst, 2005, 32: 1089—1113[DOI]

4 毛华香, 何志群, 张春秀, 含柔性侧链苯并菲衍生物合成研究的进展. 有机化学, 2006, 26(4): 413—418

5 Adam D, Schuhmacher P, Simmerer J, Häussling L, Siemensmeyer K, Etzbachi K H, Ringsdorf H, Haarer D. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. Nature, 1994, 371: 141—143[DOI]

6 Zhang C X, He Z Q, Wang J J, Wang Y S, Ye S. Study of mesogenic properties and molecular conformation from a heterogeneous tetramer with a triphenylene centre core and three cyanobiphenyl tails. J Mol Liq, 2008, 138: 93—99[DOI]

7 Yu X, Tang X Z, Pan C Y. Synthesis, characterization and self-assembly behavior of six-armed star block copolymers with triphenylene core. Polymer, 2005, 46: 11149—11156[DOI]

8 Zhang C X, He Z Q, Mao H X, Wang J J, Wang D D, Wang Y S, Li Z X, Pu J L. Observation of disorder effects on charged carrier mobility in triphenylene-based discotic materials. J Lumin, 2007, 122: 931—935[DOI]

9 Yu X, Fu J, Han Y C, Pan C Y. AFM study of the self-assembly behavior of hexa-armed star polymers with a discotic triphenylene core. Macromol Rapid Commun, 2003, 24: 742—747[DOI]

10 Kumar S, Manickam, M. First example of a functionalized triphenylene discotic trimer: molecular engineering of advanced materials. Liq Cryst, 1999, 26: 939—941[DOI]

11 Simmerer J, Glusen B, Paulus W. Transient photoconductivity in a discotic hexagonal plastic crystal. Adv Mater, 1996, 8: 815—819[DOI]

12 Stapff I H, Stumpflen V, Wendorff J H, Spohn D B, Mobius D. Preliminary communication Multilayer light emitting diodes based on columnar discotics. Liq Cryst, 1997, 23: 613—617[DOI]

13 Boden N, Bushby R J, Clements J, Movaghar B. Device applications of charge transport in discotic liquid crystals. J Mater Chem, 1999, 9: 2081—2086[DOI]

14 Mao H X, He Z Q, Wang J J, Zhang C X, Xie P, Zhang R B. A discotic triphenylene dimer as organic hole transporting material for electroluminescence devices. J Lumin, 2007, 122: 942—945[DOI]

15 Boden N, Bushby R J, Martin P S, Evans S D, Owens R W, Smith D A. Triphenylene-based discotic liquid crystals as self-assembled monolayers. Langmuir, 1999, 15: 3790—3797[DOI]

16 Rego J A, Kumar S, Ringsdorf H. Synthesis and characterization of fluorescent, low-symmetry triphenylene discotic liquid crystals: Tailoring of mesomorphic and optical properties. Chem Mater, 1996, 8: 1402—1409[DOI]

17 Ishihara S, Furuki Y, Takeoka S. A hydrogen-bonded supramolecular hexagonal columnar liquid crystal composed of a tricarboxylic triphenylene and monopyridyl dendrons. Chem Lett, 2007, 36: 282—283[DOI]

18 Dahn U, Erdelen C, Ringsdorf H, Festag R, Wendorff J H, Heiney P A, Maliszewskyj N C. Fluoroalkylated discotic liquid crystals. Liq Cryst, 1995, 19: 759—764[DOI]

19 Terasawa N, Monobe H, Kiyohara K, Shimizu Y. Fluorination effect of the peripheral chains on the mesomorphic properties in discotic liquid crystals of hexasubstituted triphenylene. Chem Lett, 2003, 32: 214—215[DOI]

20 Terasawa N, Monobe H, Kiyohara K, Shimizu Y. Strong tendency towards homeotropic alignment in a hexagonal columnar mesophase of fluoroalkylated triphenylenes. Chem Commun, 2003, 1678—1679

21 Terasawa N, Monobe H, Kiyohara K. Mesomorphic properties of symmetrical and asymmetrical triphenylene homologues possessing fluoroalkylated side chains. Liq Cryst, 2007, 34: 311—324[DOI]

22 陈红梅, 赵可清, 胡平, 汪必琴. 半氟烃链苯并菲盘状液晶的合成及其介晶性. 化学学报, 2007, 65: 1368—1376

23 Cooke G, Radhi A, Boden N, Bushby R J, Lu Z B, Brown S, Heathc S L. Synthesis and characterization of tetrathiafulvalenyl- and ferrocenyl-triphenylenes. Tetrahedron, 2000, 56: 3385—3390[DOI]

24 Yu X, Chen Y B, Pan, C Y, Di Y, Zhang J Y. Solid-state polymerization of 2,3,6,7,10,11-hexa(methacrylate) triphenylene. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 1526—1534[DOI]

25 Xing C, Lam J W Y, Zhao K Q, Tang B Z. Synthesis and liquid crystalline properties of poly(1-alkyne)s carrying triphenylene discogens. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 2960—2974[DOI]

26 Almandine B, Aebische O F, Amrein W, Donnio B, Deschenaux R, Guillon D, Savary C, Scanu D, Scheidegger O, Jenny T A. Mesomorphic hexabenzocoronenes bearing perfluorinated chains. Chem Mater, 2005, 17: 4798—4807[DOI]

27 Hird M. Fluorinated liquid crystals-properties and applications. Chem Soc Rev, 2007, 36: 2070—2095[DOI]

28 孟凡宝, 廉娇, 高永梅. 含氟液晶研究进展. 化学进展, 2008, 20: 499—507

29 Yang Y G, Chen B Q, Wen J X. Synthesis and mesomorphic properties of semi-perfluorinated chain liquid crystals. Liq Cryst, 1999, 26: 893—896[DOI]

30 Chen B Q, Wen J X. Synthesis and mesophase behaviour of mesogens bearing omega, alpha, alpha-trihydroperfluoroalkoxy end tails. Liq Cryst, 1999, 26: 1135—1140[DOI]

31 刘克刚, 李衡峰, 沈悦海, 王侃, 闻建勋. 新型含氟甾体类液晶的合成与相变研究. 液晶与显示, 2001, 16: 181—187

32 Kuwahara H, Hamada M, Ishikawa Y, and Kunitake T. Self-organization of bilayer assemblies in a fluorocarbon medium. J Am Chem Soc, 1993, 115: 3002—3003[DOI]

33 Johansson G, Percec V, Ungar G, Zhou J P. Fluorophobic effect in the self- assembly of polymers and model compounds containing tapered groups into supramolecular columns. Macromolecules, 1996, 29: 646—660[DOI]

34 Percec V, Bera T K. Cell membrane as a model for the design of semifluorinated ion-selective nanostructured supramolecular systems. Tetrahedron, 2002, 58: 4031—4040[DOI]

35 Chapman T M, Benrashid R, Gribbin K L, Keener J P. Determination of low critical surface energies of novel fluorinated poly(amide urethane) block copolymers. 1. fluorinated side chains. Macromolecules, 1995, 28: 331—335[DOI]

36 Bracon F, Guittard F, Givenchy E T D, Cambon A. Highly fluorinated monomers precursors of side-chain liquid crystalline polysiloxanes. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37: 4487—4496[DOI]

37 Ragnoli M, Pucci E, Bertolucci M, Gallot B, Galli G. Effects of chemical variations on the mesophase behavior of new fluorinated poly(vinylcyclopropane)s. J Fluorine Chem, 2004, 125: 283—292[DOI]

38 You F X, Paik M Y, Häckel M, Kador L, Kropp D, Schmidt H W, Ober C K. Control and suppression of surface relief gratings in liquid-crystalline perfluoroalkyl-azobenzene polymers. Adv Funct Mater, 2005, 16: 1577—1581

39 Chien S C, Chen H H, Chen H C, Yang Y L, Hsu H F, Shih T L, Lee J J. Stable, low-temperature discotic nematic superstructures by incorporating a laterally substituted sidearm in hexakis(phenylethynyl)benzene discogens. Adv Funct Mater, 2007, 17: 1896—1902[DOI]

40 Cross S J, Goodby J W, Hall A W, Hird M, Kelly S M, Toyne K J, Wu C. Unsymmetrical alkoxy-substituted triphenylenes: the dependence of mesomorphism on molecular shape. Liq Cryst, 1998, 28: 1—11

41 Schulte J L, Laschat S, Vill V, Nishikawa E, Finkelmann H, Nimtz M. Convergent synthesis of columnar twins and tetramers from triphenylene building blocks-the first example of a columnar spiro-twin. Eur J Org Chem, 1998, 2499—2506

42 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

43 Ioan P, Paul D, Marcel G, Posthumus A, Marcelis T M, Zuilhof H, Sudhŏ J R. Asymmetry in liquid crystalline hexaalkoxytriphenylene discotics. Liq Cryst, 2005, 32: 977—983[DOI]

Synthesis of unsymmetric triphenylene discotic liquid crystals with semi-fluorinated chain and the influence of fluorophobic effect on mesogenic behaviors

YANG GaoFan, ZHAO KeQing*, YU WenHao, HU Ping & WANG BiQin

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

Abstract: The fluorophobic effect of semi-fluorinated chain of discotic molecule efficiently improves the stability of columnar mesophase. Low symmetric discogens exhibit decreased melting points and wide mesophase ranges. A series of triphenylene derivatives **1**, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)(O_2CC_2H_4C_6F_{13})$, and their hydrocarbon analogues **2**, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_4(OMe)(O_2CC_8H_{17})$, n = 4—8, were synthesized for the investigation of the influence of semi-fluorinated peripheral chain and molecular symmetry on mesomorphism. The structures were characterized with ^{1}H NMR and Mass. The mesomorphism was studied with differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM). The results showed that all triphenylene derivatives exhibited enantiotropic columnar mesophase. The semi-fluorinated triphenylenes **1a—1e** displayed higher melting points and more clear points than their hydrocarbon analogies **2a—2e**. Most of them were in columnar mesophase at room temperature.

Keywords: discotic liquid crystal, triphenylene, semi-fluorinated ester chain, columnar mesophase, fluorophobic effect, molecular symmetry