中国科学: 化学 2011 年 第 41 卷 第 10 期: 1565 ~ 1574
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

官能化苯并菲盘状液晶的合成及不饱柔链对介晶性的影响

赵可清[①*], 周慧[①], 余文浩[①], 胡平[①], 汪必琴[①], 物部浩达[②], 清水洋[②]

① 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066
② 国立产业技术综合研究所, 关西中心, 池田绿丘, 大阪 563-8577, 日本
*通讯作者, E-mail: kqzhao@sicnu.edu.cn

收稿日期: 2011-01-12; 接受日期: 2011-03-21; 网络版发表日期: 2011-07-12
doi: 10.1007/s11426-011-4325-8

摘要 合成了 12 个含不饱和软链的苯并菲盘状液晶化合物, $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_{6-x}(OR)_x$ (x = 1, 2, 3), R = $–C_3H_6CH=CH_2$ (**a**), $–C_3H_6C\equiv CH$ (**b**), $–C_2H_4OCH=CH_2$ (**c**). 化合物结构通过核磁共振氢谱和高分辨质谱表征. 化合物热致液晶性通过偏光显微镜 (POM), 差视扫描热量法 (DSC), 和 X 射线衍射(XRD)进行了研究. 结果显示目标化合物呈现有序的六方柱状介晶相. 端炔基链化合物 **b** 系列熔点最高. 乙烯氧基柔链化合物 **c** 系列有最高的清亮点和最宽的介晶性温度范围, 且随着不饱和醚链数的增多, 清亮点明显升高. 对称苯并菲化合物 *sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$ 比不对称化合物 *asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$ 具有更高的熔点和清亮点. 乙烯氧基柔链可极化的偶极相互作用对液晶稳定性有较大贡献.

关键词
盘状液晶
苯并菲
官能化边键
六方柱状相
介晶工程

1 引言

盘状液晶作为新一代有机半导体材料, 其分子设计、合成、结构与性能研究已经引起广泛的关注[1~11]. 盘状液晶作为有机半导体材料在薄膜晶体管、太阳能电池、发光二级管等电子器件领域的应用研究也有报道[12~17]. 盘状液晶能够自发地形成有序的六方柱状相, 空穴和电子沿柱轴π-π跃迁, 具有较高的电荷传输速率. 更重要的是, 盘状液晶在有机溶剂中有良好的溶解性, 便于旋涂或通过喷墨打印等方式进行器件加工, 这与晶体材料加工器件相比, 具有很大的成本竞争优势.

盘状液晶作为半导体材料实用性的关键因素包括高有序性和好的电荷传输性能、稳定的六方柱状液晶相以及宽介晶温度范围. 通过分子结构的改变可以调节盘状化合物的相态、相转变温度、以及相态的稳定性.

苯并菲化合物是一类重要的盘状液晶[18~25]. 刚性实为苯并菲芳核确定以后, 其介晶性还依赖于芳核周围柔链的变化. 如改变柔链与芳核的连接方式, 或柔链长度的改变, 柔链中含亲水基, 引入可以形成分子间氢键的官能团[26~29]、全氟代柔链[30~32]、盘状液晶齐聚物[33, 34]或聚合物[35]等.

盘状液晶分子结构的微小改变能引起介晶性和半导体性质的显著变化. 如六己氧基苯并菲 $C_{18}H_6(OC_6H_{13})_6$ 具有较低的清亮点和高度序的六方柱状相, 其电荷载流子迁移速率为 10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1}. 而六己硫基苯并菲 $C_{18}H_6(SC_6H_{13})_6$ 还可以形成螺旋状的六方柱状相(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 cm^2 V^{-1} s^{-1}[15].

在盘状液晶的结构修饰中, 还少有将端烯基、端炔基、以及乙烯氧基等官能团引入其柔链中调节相变温度的报道[36]. 本文以单羟基苯并菲、二羟基苯并

菲、三羟基苯并菲为原料, 通过醚化反应, 将含有不饱和基团的柔链引入苯并菲周围, 合成了十二个新的苯并菲衍生物, 研究柔链对相态、相转变温度、以及相态稳定性的影响. 苯并菲盘状衍生物的合成路线如反应式 1 所示.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

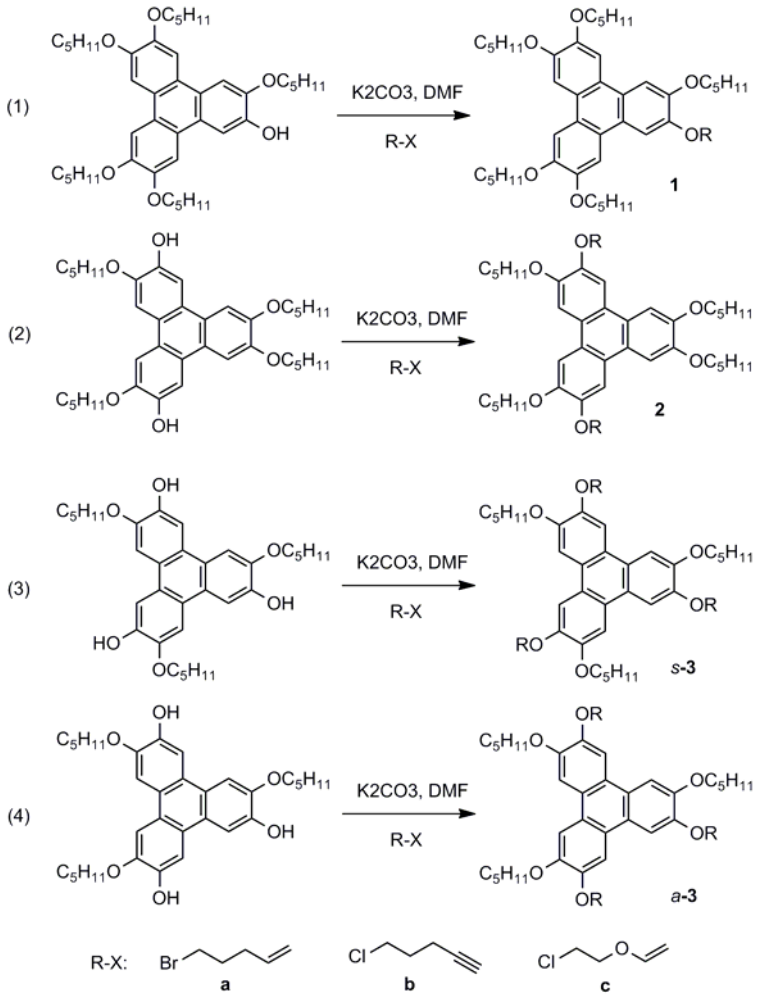
苯并菲衍生物的高分辨质谱在 Varian 7.0T FTICR-MS (ESI, MALDI)质谱测定. ^{1}H NMR 谱在 Varian UNITY INOVA-400 (400 MHz)核磁共振仪($CDCl_3$ 为溶剂, Me_4Si 做内标)测定. 偏光织构用 XP-201 热台偏光显微镜观测, XP-201 热台, XP-201 温控仪; 其液晶相态和相变温度在 TA-DSC Q100 热分析仪上测得, N_2 气氛下, 升降温速率控制在 10 ℃ min^{-1}. XRD 测试仪器为 Rigaku RINT2000 X 射线衍射仪, 配自制加热台.

5-氯-1-戊炔, 5-溴-1-戊烯购于 Alfa Aesar. 氯乙基乙烯基醚购于东京化成工业株式会社. 其余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.

2.2 中间体的合成

2-羟基-3,6,7,10,11-五(戊氧基)苯并菲的合成见参考文献[27, 37].

2,7-二羟基-3,6,10,11-四(戊氧基)苯并菲的合成见参考文献[38].



式 1 官能化苯并菲盘状液晶的分子结构与合成

2,6,10-三羟基-3,7,11-三(戊氧基)苯并菲和2,6,11-三羟基-3,7,10-三(戊氧基)苯并菲的合成见参照文献[39~41].

2.3 目标化合物的合成

2.3.1 化合物 2-(戊-4-烯氧基)-3,6,7,10,11-五(戊氧基)苯并菲($C_{18}H_6(OC_5H_{11})_5$-$(OC_3H_6CH=CH_2)$, **1a**)的合成

在圆底烧瓶中依次加入 $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_5(OH)$ (100 mg, 0.15 mmol), K_2CO_3 (123 mg, 0.9 mmol), 10 mL DMF, $CH_2=CHC_3H_6Br$ (44.7 mg, 0.3 mmol), 充 N_2 保护, 80 ℃搅拌反应 24 h. 然后将混和物倒入冰水中, 抽滤, 得黄色固体. 溶于 CH_2Cl_2 中, 用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 旋转蒸发仪浓缩, 硅胶柱层析纯化($V(CH_2Cl_2)$:V(石油醚) = 1.5:1), 乙醇重结晶, 得白色固体 49 mg (0.066 mmol), 产率 44.5%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.98 (t, J = 6.8 Hz, 15H), 1.40~1.60 (m, 20H), 1.93~2.06 (m, 12H), 2.35~2.37 (m, 2H), 4.22~4.27 (m, 12H), 5.02~5.14 (m, 2H), 5.89~5.99 (m, 1H), 7.84 (s, 6H). HRMS(EI^+) m/z $C_{48}H_{70}O_6[M^+]$: 计算值 742.5172, 实验值 742.5166.

2.3.2 化合物 2,7-二(戊-4-烯氧基)-3,6,10,11-四(戊氧基)苯并菲($(C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OC_3H_6CH=CH_2)_2$, **2a**)的合成

将 $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OH)_2$ (70 mg, 0.12 mmol), $CH_2=CHC_3H_6Br$ (69 mg, 0.46 mmol), K_2CO_3 (128 mg, 0.93 mmol), 在 DMF(6 mL)中反应, 得目标化合物 54 mg (0.073 mmol), 产率 63%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.98 (t, J = 7.2 Hz, 12H), 1.41~1.60 (m, 16H), 1.92~2.08 (m, 12H), 2.34~2.39 (m, 4H), 4.22~4.27 (m, 12H), 5.02~5.14 (m, 4H), 5.89~5.99 (m, 2H), 7.82(s, 4H), 7.84(s, 2H). HRMS(EI^+) m/z $C_{48}H_{68}O_6[M^+]$: 计算值 740.5016, 实验值 740.5012.

2.3.3 化合物 2,6,10-三(戊-4-烯氧基)-3,7,11-三(戊氧基)苯并菲(***sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OC_3H_6CH=CH_2)_3$, *s*-3a**)的合成

将 *sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OH)_3$ (100 mg, 0.19 mmol), $CH_2=CHC_3H_6Br$ (111.6 mg, 0.75 mmol), K_2CO_3 (207 mg, 0.15 mmol), 在 DMF (10 mL)中反应, 得最终产物 70 mg (0.095 mmol), 产率 50.8%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.98 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 1.41~ 1.60 (m, 12H), 1.92~2.08 (m, 12H), 2.34~2.39 (m, 6H), 4.22~4.27 (m, 12H), 5.02~5.14 (m, 6H), 5.89~5.99 (m, 3H), 7.82 (s, 3H), 7.84 (s, 3H). HRMS(EI^+) m/z $C_{48}H_{66}O_6[M^+]$: 计算值 738.4859, 实验值 738.4856.

2.3.4 化合物 2,6,11-三(戊-4-烯氧基)-3,7,10-三(戊氧基)苯并菲(***asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OC_3H_6CH=CH_2)_3$, (*a*-3a)**) 合成

将 *asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OH)_3$ (100 mg, 0.19 mmol), $CH_2=CHC_3H_6Br$ (111.6 mg, 0.75 mmol), K_2CO_3 (207 mg, 0.15m mol), 在 DMF (10 mL)中反应, 得目标产物 110 mg (0.15 mmol), 产率 79.7%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.98 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 1.41~1.60 (m, 12H), 1.92~2.08 (m, 12H), 2.34~2.39 (m, 6H), 4.22~4.27 (m, 12H), 5.02~5.14 (m, 6H), 5.89~5.99 (m, 3H), 7.82(s, 3H), 7.84 (s, 3H). HRMS(EI^+) m/z $C_{48}H_{66}O_6[M^+]$: 计算值 738.4859, 实验值 738.4849.

2.3.5 化合物 2-(戊-4-炔氧基)-3,6,7,10,11-五(戊氧基)苯并菲($C_{18}H_6(OC_5H_{11})_5(OC_3H_6C\equiv CH)$, **1b**)的合成

将 $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_5(OH)$ (100 mg, 0.15 mmol), $CH\equiv CC_3H_6Cl$ (30.4 mg, 0.3 mmol), K_2CO_3 (123 mg, 0.9 mmol), 在 DMF (10 mL)中反应, 得产物 52 mg (0.070 mmol), 产率 48%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.96~ 0.99 (m, 15H), 1.41~1.60 (m, 20H), 1.92~1.99 (m, 10H), 2.00 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 2.13~2.19 (m, 2H), 2.52~2.56 (m, 2H), 4.25 (t, J = 6.4 Hz, 10H), 4.35 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 7.83 (s, 5H), 7.86(s, 1H). HRMS(EI^+) m/z $C_{48}H_{68}O_6[M^+]$: 计算值 740.5016, 实验值 740.5008.

2.3.6 化合物 2,7-二(戊-4-炔氧基)-3,6,10,11-四(戊氧基)苯并菲($C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OC_3H_6C\equiv CH)_2$, **2b**)的合成

将 $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OH)_2$ (80 mg, 0.134 mmol), $CH\equiv CC_3H_6Cl$ (56.2 mg, 0.55 mmol), K_2CO_3 (151 mg, 1.09 mmol), 在 DMF (6 mL)反应, 得目标物 30 mg (0.041 mmol), 产率 31%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.96~0.99 (m, 12H), 1.41~1.60 (m, 16H), 1.92~1.99 (m, 8H), 2.00 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 2.13~2.19 (m, 4H),

2.52~2.56 (m, 4H), 4.21~4.24 (m, 8H), 4.35 (t, J = 6.0 Hz, 4H), 7.83~7.86 (m, 6H). HRMS(EI$^+$) m/z $C_{48}H_{64}O_6$[M$^+$]: 计算值 736.4703, 实验值 736.4695.

2.3.7 化合物 2,6,10-三(戊-4-炔氧基)-3,7,11-三(戊氧基)苯并菲(*sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OC_3H_6C{\equiv}CH)_3$, *s*-3b) 的合成

将 *sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OH)_3$ (100 mg, 0.19 mmol), $CH{\equiv}CC_3H_6Cl$ (77 mg, 0.75 mmol), K_2CO_3 (207 mg, 1.5 mmol), 在 DMF (10 mL)中反应, 得产物 119 mg (0.163 mmol), 产率 87%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.97~1.00 (m, 9H), 1.42~1.61 (m, 12H), 1.92~1.99 (m, 6H), 2.01 (t, J = 2.0 Hz, 3H), 2.13–2.20 (m, 6H), 2.53~2.57 (m, 6H), 4.25 (t, J = 6.4 Hz, 6H), 4.35 (t, J = 6.4 Hz, 6H), 7.85(s, 3H), 7.87(s, 3H). HRMS(EI$^+$) m/z $C_{48}H_{60}O_6$[M$^+$]: 计算值 732.4390, 实验值 732.4388.

2.3.8 化合物 2,6,11-三(戊-4-炔氧基)-3,7,10-三(戊氧基)苯并菲(*asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OC_3H_6C{\equiv}CH)_3$, *a*-3b)的合成

将 *asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OH)_3$ (100 mg, 0.19 mmol), $CH{\equiv}CC_3H_6Cl$ (77 mg, 0.75 mmol), K_2CO_3 (207 mg, 1.5 mmol), 在 DMF (10 mL)中反应, 获产物 74 mg (0.10 mmol), 产率 54%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.96~1.00 (m, 9H), 1.42~1.60 (m, 12H), 1.92~1.99 (m, 6H), 2.00~2.03 (m, 3H), 2.13~2.19 (m, 6H), 2.52~2.56 (m, 6H), 4.23 (m, 6H), 4.35 (m 6H), 7.84~7.87 (m, 6H). HRMS(EI$^+$) m/z $C_{48}H_{60}O_6$[M$^+$]: 计算值 732.4390, 实验值 732.4390.

2.3.9 化合物 2-(2-乙烯氧基乙氧基)-3,6,7,10,11-五(戊氧基)苯并菲($C_{18}H_6(OC_5H_{11})_5(OC_2H_4OCH{=}CH_2)$, 1c)的合成

将 $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_5(OH)$ (100 mg, 0.15 mmol), $CH_2{=}CHOC_2H_4Cl$ (31.6 mg, 0.3 mmol), K_2CO_3 (123 mg, 0.9 mmol), 在 DMF (10 mL)中反应, 获产物 49 mg (0.066 mmol), 产率 44%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.96~1.00 (m, 15H), 1.41~1.60 (m, 20H), 1.92~1.99 (m, 10H), 4.08~4.10 (m, 1H), 4.17 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 4.21~4.25 (m, 10H), 4.29~4.33 (m, 1H), 4.46~4.49 (m, 2H), 6.59~6.64 (m, 1H), 7.83 (s, 5H), 7.95 (s, 1H). HRMS (EI$^+$) m/z $C_{47}H_{68}O_7$[M$^+$]: 计算值 744.496, 实验值 744.4952.

2.3.10 化合物 2,7-二(2-乙烯氧基乙氧基)-3,6,10,11-五(戊氧基)苯并菲(2,7-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OC_2H_4OCH{=}CH_2)_2$, 2c)的合成

将 2,7-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_4(OH)_2$ (70 mg, 0.12 mmol), $CH_2{=}CHOC_2H_4Cl$ (49.5 mg, 0.46 mmol), K_2CO_3 (128 mg, 0.93 mmol), 在 DMF (6 mL)中反应, 得产物 35 mg (0.047 mmol), 产率 41%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.96~1.00 (m, 12H), 1.42~1.60 (m, 16H), 1.92–2.00 (m, 8H), 4.09~4.11 (m, 2H), 4.18 (t, J = 4.8 Hz, 4H), 4.21~4.25 (m, 8H), 4.29~4.33 (m, 2H), 4.47~4.49 (m, 4H), 6.60~6.65 (m, 2H), 7.81~7.84 (m, 4H), 7.95 (s, 2H). HRMS(EI$^+$) m/z $C_{46}H_{66}O_8$[M$^+$]: 计算值 744.4601, 实验值 744.4955.

2.3.11 化合物 2,6,10-三(2-乙烯氧基乙氧基)-3,7,11-五(戊氧基)苯并菲(*sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OC_2H_4OCH{=}CH_2)_3$, *s*-3c)的合成

将 *sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OH)_3$ (100 mg, 0.19 mmol), 与 $CH_2{=}CHOC_2H_4Cl$ (119.5 mg, 1.12 mmol), K_2CO_3 (207 mg, 1.5 mmol), 在 DMF (10 mL)中反应, 得产物 99 mg (0.133 mmol), 产率 71.2%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.96~1.00 (m, 9H), 1.42~1.60 (m, 12H), 1.92~1.99 (m, 6H), 4.08~4.10 (m, 3H), 4.17 (t, J = 4.8 Hz, 6H), 4.23 (t, J = 6.4 Hz, 6H), 4.29~4.33 (m, 3H), 4.46~4.48 (m, 6H), 6.59~6.65 (m, 3H), 7.83 (s, 3H), 7.95 (s, 3H). HRMS (EI$^+$) m/z $C_{45}H_{60}O_9$[M$^+$]: 计算值 744.4237, 实验值 744.4951.

2.3.12 化合物 2,6,11-三(2-乙烯氧基乙氧基)-3,7,10-五(戊氧基)苯并菲(*asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OC_2H_4OCH{=}CH_2)_3$, *a*-3c)的合成

将 *asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OH)_3$ (100 mg, 0.19 mmol), $CH_2{=}CHOC_2H_4Cl$ (120 mg, 1.18 mmol), K_2CO_3 (207 mg, 1.5 mmol), 在 DMF (10 mL)中反应, 得产物 60 mg (0.080 mmol), 产率 43.2 %. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.96~1.00 (m, 9H), 1.42~1.60 (m, 12H), 1.92~1.99 (m, 6H), 4.09~4.11 (m, 3H), 4.17 (t, J = 4.8 Hz), 4.21~4.25 (m, 6H), 4.29~4.33 (m, 3H), 4.45~4.47 (m, 6H), 6.59~6.64 (m, 3H), 7.83~7.84 (m, 3H), 7.92~7.95 (m, 3H). HRMS(EI$^+$) m/z $C_{45}H_{60}O_9$[M$^+$]: 计算值 744.4237, 实验值 744.4957.

3　结果与讨论

3.1　目标化合物的表征

合成的 12 个目标化合物通过柱层析和重结晶纯化, 结构首先经过 ^{1}H NMR (400 MHz)确认. 这些苯并菲衍生物在 δ 7.88 ppm 左右, 都有芳核氢的特征吸收峰; 在 δ 4.20~4.27 ppm 都有烷氧基链上与氧相邻的亚甲基氢(OCH_2)的特征吸收峰; 在 δ 0.96~0.99 ppm 出现了末端甲基氢的特征吸收峰. 端烯基醚链化合物 **a** 系列在 δ 5.07 和 5.93 ppm 出现双键上氢的吸收峰; 端炔基醚链化合物 **b** 系列在 δ 2.01 ppm 出现了叁键氢的吸收峰; 烯氧基醚链化合物 **c** 系列在 δ 6.60~6.65 ppm 出现吸收峰为与氧相邻的双键上氢($OCH{=}CH_2$)的特征吸收峰. 结合文献合成方法与这些 ^{1}H NMR 数据, 可以确认这些液晶化合物的结构.

我们通过高分辨质谱法对目标化合物的分子量进行了测试, 该实验结果与理论模拟结果完全一致.

3.2　化合物的介晶性

我们使用带热台的偏光显微镜(POM)和差示扫描热量仪(DSC)对所有合成的目标化合物的液晶性进行了研究, 结果显示它们都具有六方柱状介晶相.

图 1 为部分苯并菲液晶化合物的偏光显微织构图. 这些织构照片与已知的六烷氧基苯并菲 $TP(OR)_6$ 的织构图是一致的[42], 初步说明它们相态是六方柱状介晶相 Col_h. 其中图 1(d)是化合物 *s*-**3c** 从清亮之后降温冷却, 在 120 ℃平行偏振光情况下所拍摄的六方柱状相的织构图.

化合物 *s*-**3c** 液晶相 X 射线衍射测试结果如图 2(a). 柱内分子间盘与盘呈有序堆积, 距离为 3.5 Å(d_{001}). 出现在 4.4 Å 的宽峰是柔链间的距离, 表示柔链在测试温度 120 ℃呈液态而非结晶态. 样品在小角区 16.89 Å 有最强峰(d_{100}), 与 8.56 Å(d_{200})和 6.54 Å(d_{210})之间呈 1:1/2:1/$\sqrt{5}$ 的关系, 为典型的有序六方柱状液晶相(Col_{ho})特征, a = 19.50 Å. 盘状分子六方柱状有序堆积模型如图 2(b)所示.

图 3 是苯并菲盘状液晶化合物 **1a**~*a*-**3c** 的 DSC 曲线合图. 根据 DSC 测试结果, 化合物的相转变温度及其相应的焓变统计于表 1. 结合 POM 观察和图 3 可知大部分化合物均为互变热致液晶. 它们的 DSC

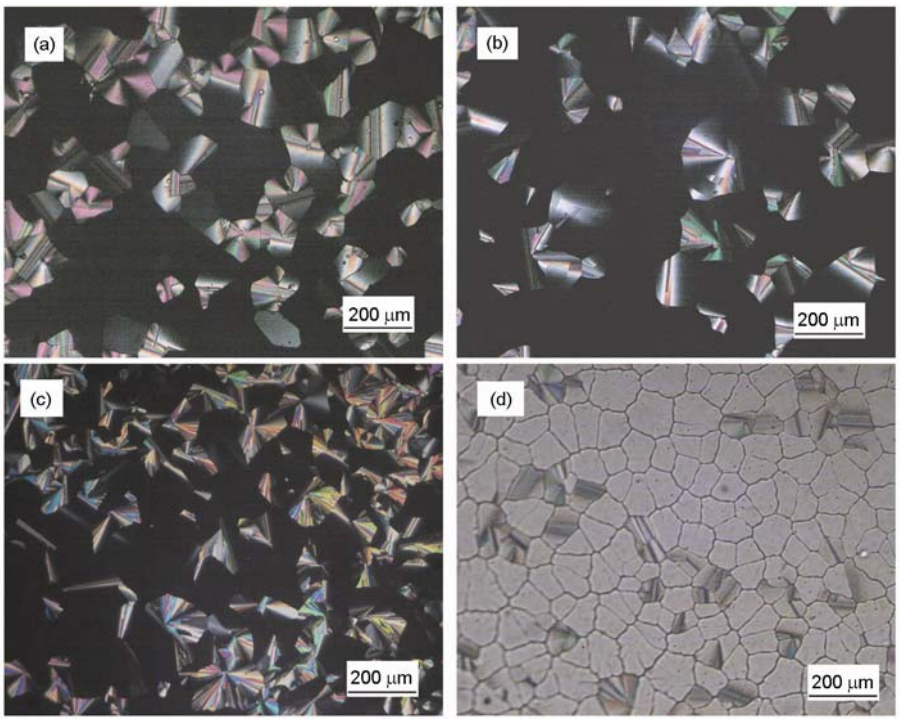


图 1　苯并菲液晶化合物的偏光显微织构: (a) 化合物 **1b**, 清亮后冷至 98 ℃, Col_h 相; (b) 化合物 **2a**, 清亮后冷至 115 ℃, Col_h 相; (c) 化合物 *a*-**3b**, 清亮后冷至 107 ℃, Col_h 相; (d) 化合物 *s*-**3c**, 清亮后冷至 120 ℃, Col_h 相, 平行偏振光

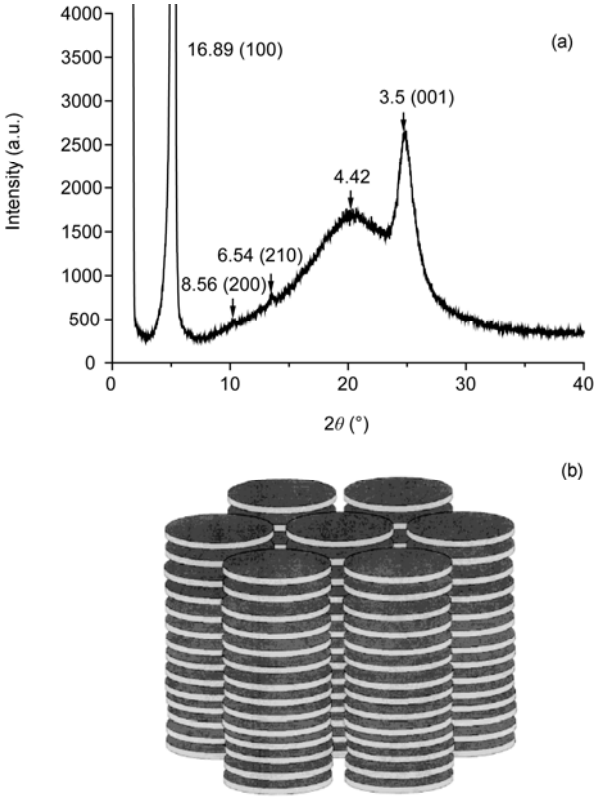


图 2 化合物 *s*-**3c** 清亮后冷至 120 ℃时的 X 射线衍射图(a)及该盘状分子六方柱状有序堆积示意图(b)

曲线在加热过程中出现两个峰: 第一个峰是从晶体到六方柱状相的转变峰, 即熔点峰. 第二个峰是从六方柱状相到各向同性液体的转变峰, 即清亮点峰. 在冷却过程中, 出现了与加热过程相对应的相态转变峰, 即从各向同性液体到六方柱状相的转变峰和六方柱状相到晶体的转变峰. 对称的苯并菲化合物 *s*-**3b** 为单变液晶, 在升温过程中仅观测到一个从晶体到各向同性液体的转变峰, 降温过程也只出现各向同性液体到六方柱状相的转变峰, 降温至–50 ℃仍未观察到结晶现象. DSC 测试的升降温速度是 10 ℃/min.

3.3 柔链末端不饱和基团对介晶性的影响

图 4 是本文合成的苯并菲化合物的相图, 是根据 DSC 测试结果绘制而成. 比较化合物的相转变温度可知, 端烯基柔链化合物 **a** 系列比端炔基醚链化合物 **b** 系列的熔点低, 清亮点高, 因此端烯基化合物的介晶相范围较端炔基化合物宽.

另外, 乙烯氧基醚链化合物 **c** 系列的清亮点远高于 **a**, **b** 系列化合物, 熔点温度和 **a** 系列化合物也基本接近, 因此乙烯氧基醚链化合物的介晶性温度范围在三系列化合物中最宽. 乙烯氧基醚链化合物 **c** 系列与烯基醚链化合物 **a** 系列在分子结构上的唯一差别是端烯基不饱和醚链上与烯基相连的亚甲基被氧原子所取代, 氧上的孤对电子与乙烯基形成 p-π共轭, 可极化的共轭电子体系增强了分子间作用. 因此, 这一结构的变化对介晶性产生了明显的影响.

由图 4 可见, 对称化合物 *sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$ 比不对称化合物 *asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$ 具有较高的熔点和略高的清亮点. 这是因为分子对称性越高, 盘状液晶分子间堆积更有序, 分子间作用更强, 熔点也就越高; 化合物的清亮点与液晶态下分子间作用力有关, 分子间作用力越大, 清亮点越高. 但液晶态下分子已经处于一定的运动状态, 此时分子的对称性会对分子间作用力有一定影响, 但影响不

表 1 苯并菲衍生物的热致介晶性

化合物	第二次升温	第一次降温
	相转变温度(℃)和焓变(Δ*H*, kJ/mol)	相转变温度(℃)和焓变(Δ*H*, kJ/mol)
1a	Cry 60.4 (31.8) Col_h 119.5 (8.6) Iso	Iso 117.7 (8.6) Col_h 38.3 (30.4) Cry
1b	Cry 73.4 (23.9) Col_h 118.2 (6.6) Iso	Iso 115.1(6.8) Col_h 19.3 (17.4) Cry
1c	Cry 56.9 (25.5) Col_h 135.2 (7.8) Iso	Iso 132.9 (7.9) Col_h 31.4 (26.4) Cry
2a	Cry 70.2 (26.3) Col_h 116.5 (6.8) Iso	Iso 114.5(6.5) Col_h 40.5 (26.9) Cry
2b	Cry 100.4 (37.8) Col_h 114.4 (6.0) Iso	Iso 112.7(6.0) Col_h 76.2 (33.1) Cry
2c	Cry 83.5 (35.6) Col_h 143.4 (7.5) Iso	Iso 141.1(7.3) Col_h 61.8 (34.8) Cry
s-**3a**	Cry 73.0 (28.4) Col_h 112.9 (6.2) Iso	Iso 111.1 (6.2) Col_h 42.5 (28.0) Cry
s-**3b**	Cry 109.6 (49.3) Iso	Iso 109.5 (6.6) Col_h
s-**3c**	Cry 85.5 (40.2) Col_h 155.5 (7.9) Iso	Iso 153.1(8.0) Col_h 34.9 (28.5) Cry
a-**3a**	Cry 72.2 (29.5) Col_h 112.7(6.6) Iso	Iso 111.1(6.5) Col_h 43.5 (27.9) Cry
a-**3b**	Cry 94.1 (40.4) Col_h 111.0 (6.2) Iso	Iso 110.2 (6.3) Col_h 72.1 (25.8) Cry
a-**3c**	Cry 75.0 (44.3) Col_h 153.2 (7.6) Iso	Iso 151.2 (7.5) Colh 42.2(35.0) Cry

注: Cry, 晶态; Col_h, 六方柱状相; Iso, 液态

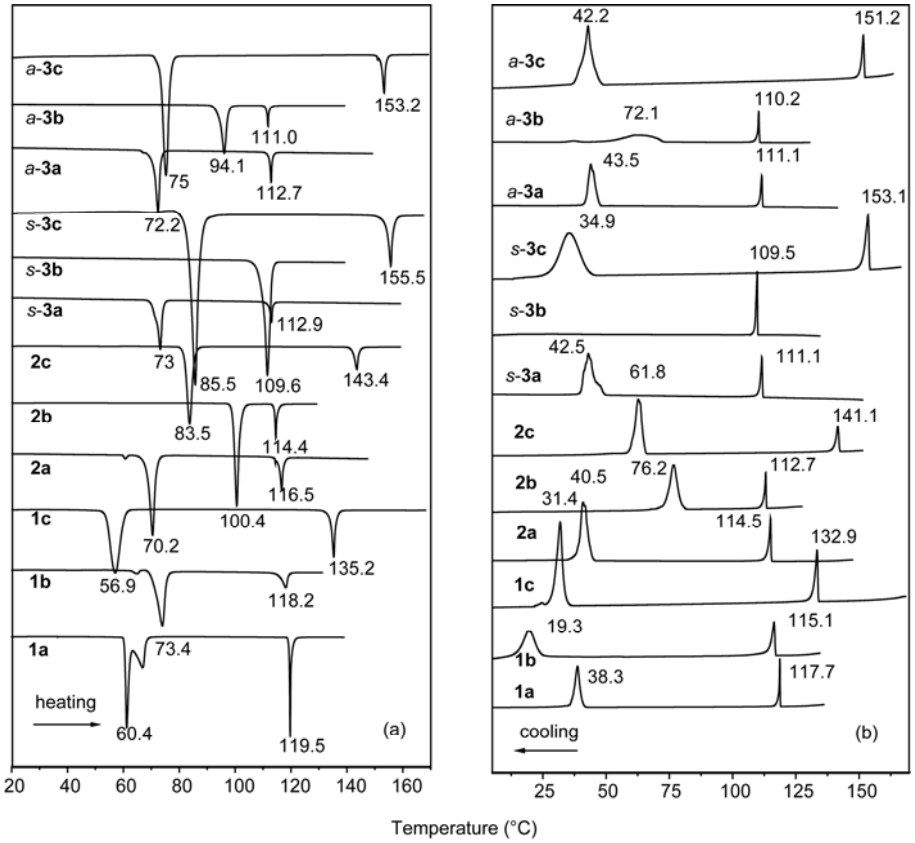


图 3　苯并菲衍生物 **1a** ~ *a*-**3c** 升温(a)和降温(b)的 DSC 曲线合图

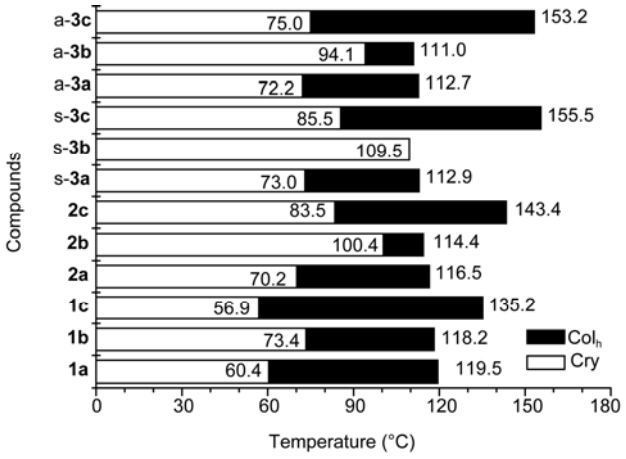


图 4　苯并菲液晶化合物 **1a**~*a*-**3c** 的相图

大, 因而清亮点相差较小. 三个系列化合物中同一系列化合物之间的不饱和醚链数不同. **a**, **b** 系列化合物的清亮点随不饱和醚链数的增多基本不变, 但 **c** 系列化合物的清亮点随不饱和醚链数的增多, 清亮点明显增加.

六戊氧基苯并菲母体化合物 $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_6$ 为六方柱状相, 熔点 69 ℃, 清亮点 122 ℃[30]. 我们合成的末端官能化柔链苯并菲化合物仍然保持了六方柱状相, 但相变温度发生了明显变化. 与母体化合物比较, 端烯基化合物 **a** 和端炔基化合物 **b** 液晶相变窄了. 乙烯氧基化合物 **c** 清亮点大幅升高, 柱状相稳定性增强, 液晶相变宽. 通过量子化学和分子力学相结合的计算研究显示, 乙烯氧基苯并菲 **c** 系列化合物的清亮点随功能团柔链增多而升高[43], 这一理论计算结果与实验值相吻合.

4　结论

我们合成了十二个具有不同软链的苯并菲盘状液晶化合物, $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_{6-x}(OR)_x$ (x = 1, 2, 3), R = $-C_3H_6CH{=}CH_2$ (**a**), $-C_3H_6C{\equiv}CH$ (**b**), $-C_2H_4OCH{=}CH_2$ (**c**). 测试结果显示, 目标化合物均为六方柱状相热致液晶. 柔链端基对相变温度有明显影响. 其中,

端烯基柔链化合物**a**系列比端炔基柔链化合物**b**系列的熔点低, 清亮点稍高, 液晶相宽. 在三个系列化合物中, 乙烯氧基柔链化合物**c**系列具有最高的清亮点和最宽的介晶性温度范围, 且随着不饱和醚链数的增多, 清亮点明显升高. 对称苯并菲化合物 *sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$比不对称化合物 *asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$具有更高的熔点和清亮点. 我们相信, 本文通过柔链末端官能团变化调节苯并菲盘状液晶温度范围的研究结果, 对其他类型盘状液晶化合物相变温度调节同样具有参考价值.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(50973076 & 51073112)的资助, 特此致谢.

参考文献

1 Kumar S. Self-organization of disc-like molecules: Chemical aspects. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 83–109
2 Perez D, Guitian E. Selected strategies for the synthesis of triphenylenes. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 274–283
3 Watson MD, Fechtenkotter A, Mullen K. Big is beautiful—"Aromaticity" revisited from the viewpoint of macromolecular and supramolecular benzene chemistry. *Chem Rev*, 2001, 101: 1267–1300
4 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
5 Sergeyev S, Pisula W, Geerts YH. Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 1902–1929
6 Shimizu Y, Oikawa K, Nakayama K, Guillon D. Mesophase semiconductors in field effect transistors. *J Mater Chem*, 2007, 17: 4223–4229
7 Li LL, Hu P, Wang BQ, Yu WH, Shimizu Y, Zhao KQ. Synthesis and mesomorphism of ether-ester mixed tail C3-symmetrical truxene discotic liquid crystals. *Liquid Cryst*, 2010, 37: 499–506
8 Zhao KQ, Chen C, Monobe H, Hu P, Wang B, Shimizu Y. Three-chain truxene discotic liquid crystal showing high charged carrier mobility. *Chem Commun*, 2011, 47: 6290–6292
9 Bushby RJ, Lozman OR. Discotic liquid crystals 25 years on. *Curr Opin Colloid Interf Sci*, 2002, 7: 343–354
10 Hoeben FJM, Jonkheijm P, Meijer EW, Schenning APHJ. About supramolecular assemblies of pi-conjugated systems. *Chem Rev*, 2005, 105: 1491–1546
11 赵可清, 余文浩, 汪必琴, 胡平. 氢键稳定的含酰胺基的盘状液晶研究进展. 四川师范大学学报(自然科学版), 2009, 32: 118–133
12 O'Neill M, Kelly SM. Ordered materials for organic electronics and photonics. *Adv Mater*, 2011, 23: 566–584
13 Eichhorn H. Mesomorphic phthalocycanines, tetraazaporphyrins, porphyrins and triphenylenes as charged-transporting materials. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, 4: 88–102
14 Bushby RJ, Lozman OR, Photoconducting liquid crystals. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6: 569–578
15 Adam D, Schuhmacher P, Simmerer J, Haussling L, Siemensmeyer 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
16 Feng X, Marcon V, Pisula W, Hansen MR, Kirkpatrick J, Grozema F, Andrienko D, Kremer K, Müllen K. Towards high charge-carrier mobilities by rational design of the shape and periphery of discotics. *Nature Mater*, 2009, 8: 421–426
17 Schmidt-Mende L, Fechtenkotter A, Mullen K, Moons E, Friend RH, MacKenzie JD. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 2001, 293: 1119–1122
18 Kumar S. Recent developments in the chemistry of triphenylene-based discotic liquid crystals. *Liquid Cryst*, 2004, 31: 1037–1059
19 Kumar S. Triphenylene-based discotic liquid crystal dimers, oligomers and polymers. *Liquid Cryst*, 2005, 32: 1089–1113
20 Zhang L, Gopee H, Hughes DL, Cammidge AN. Antiaromatic twinned triphenylene discotics showing nematic phases and 2-dimensional π-overlap in the solid state. *Chem Commun*, 2010, 46: 4255–4257
21 Kaller M, Deck C, Meister A, Hause G, Baro A, Laschate S. Counterion effects on the columnar mesophases of triphenylene-substituted [18]crown-6 ethers: Is flatter better? *Chem Eur J*, 2010, 16: 6326–6337
22 Li J, He Z, Gopee H, Cammidge AN. Synthesis of crown ether-linked discotic triphenylenes. *Org Lett*, 2010, 12: 472–475
23 Cammidge AN, Chausson C, Gopee H, Li J, Hughes DL. Probing the structural factors influencing columnar mesophase formation and stability in triphenylene discotics. *Chem Commun*, 2009, 7375–7377
24 Cammidge AN. The effect of size and shape variation in discotic liquid crystals based on triphenylene cores. *Phil Trans R Soc A*, 2006, 364:

2697–2708
25 Cammidge AN, Gopee H. Synthesis and liquid crystal properties of mixed alkynyl-alkoxy-triphenylenes. *Liquid Cryst*, 2009, 36: 809–816
26 Miao J, Zhu L. Hydrogen bond-assisted supramolecular self-assembly of doubly discotic supermolecules based on porphyrin and triphenylene. *Chem Mater*, 2010, 22: 197–206
27 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
28 赵可清, 高彩艳, 胡平, 汪必琴, 李权. 含有酯基及酰胺基柔链的苯并菲盘状液晶的合成、分子间氢键对柱状介晶性的影响. 化学学报, 2006, 64: 1051–1062
29 Miyake Y, Hu P, Zhao KQ, Monobe H, Fujii A, Ozaki M, Shimizu Y. Carrier mobility behavior of triphenylene mesogen with a hydrogen bonding amide group. *Mol Cryst Liquid Cryst*, 2010, 525: 97–103
30 Mahoney SJ, Ahmida MM, Kayal H, Fox N, Shimizu Y, Eichhorn SH. Synthesis, mesomorphism and electronic properties of nonaflate and cyano-substituted pentyloxy and 3-methylbutyloxy triphenylenes. *J Mater Chem*, 2009, 19: 9221–9232
31 Chen HM, Zhao KQ, Wang L, Hu Ping, Wang BQ. Synthesis and mesomorphism of triphenylene discotic liquid crystals containing fluorinated chains. *Soft Materials*, 2011, 9: 359–381
32 杨高帆, 赵可清, 余文浩, 胡平, 汪必琴. 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. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39: 507–517
33 余文浩, 聂士常, 白跃峰, 景阳, 汪必琴, 胡平, 赵可清. 点击化学合成盘-棒-盘状液晶三聚体. 中国科学: 化学, 2010, 40: 467–475
34 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
35 Xing CM, Lam JWY, Zhao KQ, Tang BZ. Synthesis and liquid crystalline properties of poly(1-alkyne)s carring triphenylene discogens. *J Polym Sci Polym Chem*, 2008, 46: 2960–2974
36 Cammidge AN, Beddall AR, Gopee H. Unexpected mesophase behaviour in novel triphenylene multi-alkenes. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48: 6700–6703
37 Schulte JL, 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
38 Bai YF, Zhao KQ, Hu P, Wang BQ, Shimizu Y. Synthesis of amide group containing triphenylene derivatives as discotic liquid crystals and organic gelators. *Mol Cryst Liquid Cryst*, 2009, 509: 60–76
39 Zhao KQ, Wang BQ, Hu P, Li Q, Zhang LF. Synthesis of new triphenylene-containing discotic liquid crystals and the influence of fluorophilic effect and molecular symmetry on mesomorphism. *Chin J Chem*, 2005, 23(6): 767–774
40 Zhao KQ, Wang BQ, Hu P, Gao CY, Yuan FJ, Li HR. New triphenylene based discotic liquid crystals with mixed tails: molecular symmetry and wide columnar mesophase range. *Chin J Chem*, 2006, 24: 210–214
41 Zhao KQ, Hu P, Wang BQ, Yu WH, Chen HM, Wang XL, Shimizu Y. Synthesis of mixed tail triphenylene discotic liquid crystals: Molecular symmetry and oxygen-atom effect on stabilization of columnar mesophases. *Chin J Chem*, 2007, 25: 375–381
42 Dierking I. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
43 丁涪江, 赵可清. 含乙烯氧基柔链的苯并菲盘状液晶清亮点的平均场理论研究. 化学学报, 2009, 67: 2290–2294

Synthesis of functionalized triphenylene discotic liquid crystals and the influence of unsaturated periphery on mesomorphism

ZHAO KeQing[1], ZHOU Hui[1], YU WenHao[1], HU Ping[1], WANG BiQin[1], MONOBE Hirosato[2] & SHIMIZU Yo[2]

1 College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China
2 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai Centre, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

Abstract: Twelve triphenylene discogens with unsaturated periphery (abbreviated as $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_{6-x}(OR)_x$ (x = 1, 2, 3), R = $–C_3H_6CH=CH_2$ (**a**), $–C_3H_6C\equiv CH$ (**b**), $–C_2H_4OCH=CH_2$ (**c**)) were synthesized and characterized. The thermotropic liquid crystal properties were studied by using polarized optical microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffractometry. The results showed that all triphenylenes exhibited hexagonal columnar mesophase. The thermotropic studies showed that series **a** (alkene periphery) exhibited higher clearing points than the corresponding series **b** (alkyne periphery), while series **c** (vinyloxy periphery) exhibited highest clearing points and widest mesophase temperature ranges. We also found that the symmetric discogens *sym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$ displayed higher melting points and clearing points than the asymmetric ones *asym*-$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_3(OR)_3$.

Keywords: discotic liquid crystal, triphenylene, functional periphery, hexagonal columnar mesophase, mesomorphism engineering