

# 新型环三藜芦烃衍生物的合成及其热致液晶行为的研究

胡晓兰\*, 陈丹梅, 杨柳林, 曹 擎, 曾尔曼, 董炎明

(厦门大学 材料学院, 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 设计了先关环再衍生的方法, 合成了系列外围含不同反应性官能团的新的环三藜芦烃(CTV)衍生物. 利用<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、元素分析、质谱等对合成的 CTV 衍生物进行了结构表征. 研究表明, 分子间作用力增大会导致 CTV 衍生物的热致液晶性减弱, 结晶性增强. 合成的 CTV-A 具有热致液晶性; CTV-D 和 CTV-E 由于氨基的存在产生了较强的分子间氢键作用, 既形成了热致液晶态, 又发生冷结晶; 而 CTV-B 和 CTV-C 由于含有羧基、羰基、羟基或氨基等, 分子间作用力强, 只出现冷结晶, 不能形成热致液晶. 研究发现, 通过外围基团的分子设计, 调节氢键能力或柔性间隔基, 可调节分子间作用力和熵的大小, 从而控制 CTV 衍生物的热致液晶性.

**关键词:** 碗形液晶; CTV; 自组装; 热致液晶

中图分类号: O 625.5

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)04-0718-07

1980 年哥伦比亚大学的林磊博士首次提出了三维碗形(bowlic)液晶分子的概念, 作为一维(棒形)、二维(盘形)液晶在分子尺度上的逻辑延伸<sup>[1]</sup>, 并于 1982 年进行了碗形液晶分子的预测<sup>[2]</sup>. 1985 年, 两个课题组相继成功地合成了基于环三藜芦烃(cyclotrimer-trylene, CTV)的金字塔形<sup>[3]</sup>或碗形<sup>[4]</sup>刚性液晶分子. 之后, 林磊提出通过分子工程, 设想出具有碗形结构刚性分子位于聚合物骨架或侧链的碗形高分子, 但目前仍未有具体体系的报道.

碗形分子包括 CTV 衍生物、CTTV(cyclotetramer-trylene)和杯芳烃(calix[n]arene)等, 这些三维的小分子均能形成柱状液晶相<sup>[5]</sup>, 但其中只有 CTV 能在柱状液晶相中保持碗形结构<sup>[6]</sup>. 部分 CTV 衍生物具有液晶性, 而且 CTV 单元能够自组装, 堆砌形成柱状液晶相<sup>[7]</sup>. Tschierske 等合成了一系列不同长度的含杂原子的烷基取代 CTV 衍生物, 并研究了杂原子的位置对化合物液晶性的影响<sup>[8]</sup>. 苯醚型树枝状分子修饰的树枝化 CTV 可自组装成超分子螺旋柱, 以及

由螺旋短柱堆砌成的球状聚集体, 最终自组织成手性的柱状相和立方相结构<sup>[9-10]</sup>. CTV 还可以作为主体与大分子客体、金属离子、有机金属配合物、富勒烯等形成腔内主客体络合物<sup>[11-17]</sup>. 其中长链烷基取代的 CTV 衍生物可与 C<sub>60</sub> 形成主客体络合物, 从而将 C<sub>60</sub> 引入到热致液晶体系中<sup>[18]</sup>.

目前已报道的具备热致液晶性的 CTV 衍生物, 芳环上的取代基大多不含活性官能团, 难以进一步制备碗形高分子. 为了能设计得到碗形结构分子位于聚合物骨架或侧链的碗形高分子, 设计合成具有一定反应活性基团的 CTV 衍生物就很有意义. CTV 衍生物的合成已比较成熟, 常规路线是先合成单体, 之后关环得到 CTV 衍生物. 但采用此常规路线设计合成较大外围基团的 CTV 衍生物较为困难. 本文打破常规路线, 设计了一条新的合成路线, 采用先关环再衍生的方法, 首先得到外围末端含甲酯基的(±)-2,7,12-三(甲氧羰甲氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬烯(CTV-A), 然后经过水解或酯交换等反应得到一系列外围含不同反应性官能团的新的 CTV 衍生物, 并分析比较了外围基团的结构对这些 CTV 系碗形分子液晶行为的影响. 本课题组已发表了基于 CTV 衍生物的一系列碗形液晶的合成、结构表征和液晶行为<sup>[19-23]</sup>的相关论文, 本文进一步合成了 5 种新的 CTV 系碗形分子, 由于外围基团的不同, 它们的热致液晶性也存在很大差异, 而部分化合物没有热致液晶性.

收稿日期: 2011-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51103121); 福建省重大科技平台建设基金项目(2009J1009); 厦门市科技计划项目(3502Z20113002); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20090121120036); 留学回国人员科研启动基金项目

\* 通信作者: xlhu@xmu.edu.cn

## 1 实验部分

试剂和溶剂均为化学纯或分析纯,溶剂使用前均经过蒸馏纯化.产物的分离提纯中所用的硅胶为烟台市芝罘黄务硅胶试验厂产的薄层层析硅胶 H(60型,化学纯).核磁共振仪(NMR, Bruker AV400);质谱仪(MS, Bruker Dalton Esquire 3000 plus);元素分析仪(Carlo Erba 1110 CHNS-O);差示扫描量热仪(DSC, Netzsch DSC204),升降温速率均为 10 °C/min,接近熔点时以 1 °C/min 加热至样品各向同性;偏光显微镜(POM, Nikon Eclipse ME600),带 Mettler FP 90 热台.

## 2 合成方法

在聚合物体系中,碗形液晶基元充当刚性微区聚集形成网络状的上层结构,碗形聚合物可能存在主链型、侧链型和柱状 3 种类型.为了能得到碗形结构分子位于聚合物骨架或侧链的碗形聚合物体系,本文设计合成了系列具有反应活性的 CTV 衍生物. CTV 是一类以藜芦醚和甲醛在强酸条件下催化或直接将藜芦醇在强酸条件下催化合成的三聚产物,通常 CTV 的合成会涉及到高氯酸甲醇溶液、甲酸、硫酸、乙酸溶液或其他的苛刻条件<sup>[24]</sup>.也有报道通过较温和的条件来合成 CTV,如 Raston 等<sup>[25]</sup>通过磷酸催化、简单加热纯藜芦醇而得到 CTV, Brotin 等<sup>[26]</sup>利用路易斯酸作催化剂将藜芦醇在乙腈溶液中反应得到 CTV.

但采用常规的先合成单体后关环得到 CTV 衍生物的方法较难合成较大外围基团的 CTV 衍生物.如 4-羟甲基-2-甲氧基苯氧乙酸在强酸条件下会发生分子间或分子内的酯化,几乎不进行三聚成环反应.本文参考文献<sup>[27]</sup>,设计了先关环再衍生的方法,以 4-羟甲基-2-甲氧基苯氧乙酸为原料,加入原甲酸三甲酯,在强酸催化的条件下先合成得到外围末端基团含甲酯基的 CTV-A(图 1). CTV-A 醇解得到(±)2,7,12-三(羧甲氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬烯(CTV-B),并通过酯交换等反应得到具有不同外围基团的(±)2,7,12-三(羟羰基甲氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬烯(CTV-C)、(±)2,7,12-三(胍羰基甲氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬烯(CTV-D)和(±)2,7,12-三(氨乙羰基甲氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬

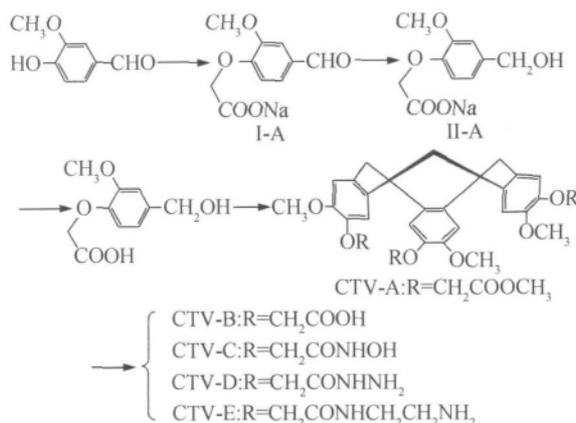


图 1 CTV-A 及其衍生物的结构与合成路线

Fig. 1 Synthesize and structure of CTV-A and its analogues

烯(CTV-E)等 CTV 衍生物.这些 CTV 衍生物含有不同的反应活性基团,可以进行多种有机反应.

## 3 热致相转变过程

利用 DSC 和热台 POM 研究了该系列 CTV 衍生物的热致液晶行为. CTV-A(图 2)的熔点为 187 °C,清亮点为 192 °C,  $\Delta T$  仅为 5 °C,热致液晶温度区间较窄,从图 2 的 DSC 曲线可以看出两峰有所重叠.图 3(a)是 CTV-A 开始熔融,此时有少数区域进入液晶态,图 3(b)和(c)是进一步熔融并进入液晶态,两图温度仅差 1.3 °C,而图 3(d)则进入各向同性.

CTV-B 在温度达到 185 °C 时样品开始熔融,出现少许亮微区;升温至 200 °C 时,视场更加明亮,样品开始熔融,有少数亮区发红;继续升温,样品开始缓慢分解,视场转为全黑. CTV-B 没有观察到热致液晶性,见图 4(a).

CTV-C 在温度达到 250 °C 时,视场开始发红,样品开始分解,至 300 °C 左右,视场全黑. CTV-C 没有观察到热致液晶性,见图 4(b).

CTV-D 部分结晶,呈棒状结构,长度约 10  $\mu\text{m}$ ,在 145~160 °C 时,其部分结晶的区域熔融,同时部分区域变亮,部分区域变暗,结合图 2 中 DSC 曲线,表明这是预融和冷结晶过程.加热至 205 °C 之前,视场无明显变化,之后视场大部分区域熔融、变亮,形成棒状液晶微区.温度达到 225 °C 时,熔融速度加快,小的液晶微区聚集在一起,此时仍能观察到棒状的液晶区.加热至 235 °C 以上,大的液晶微区中出现气泡,样品开始分解,随后视场变暗,分解加速,最后视场中为暗红色分解残余物(图 5).

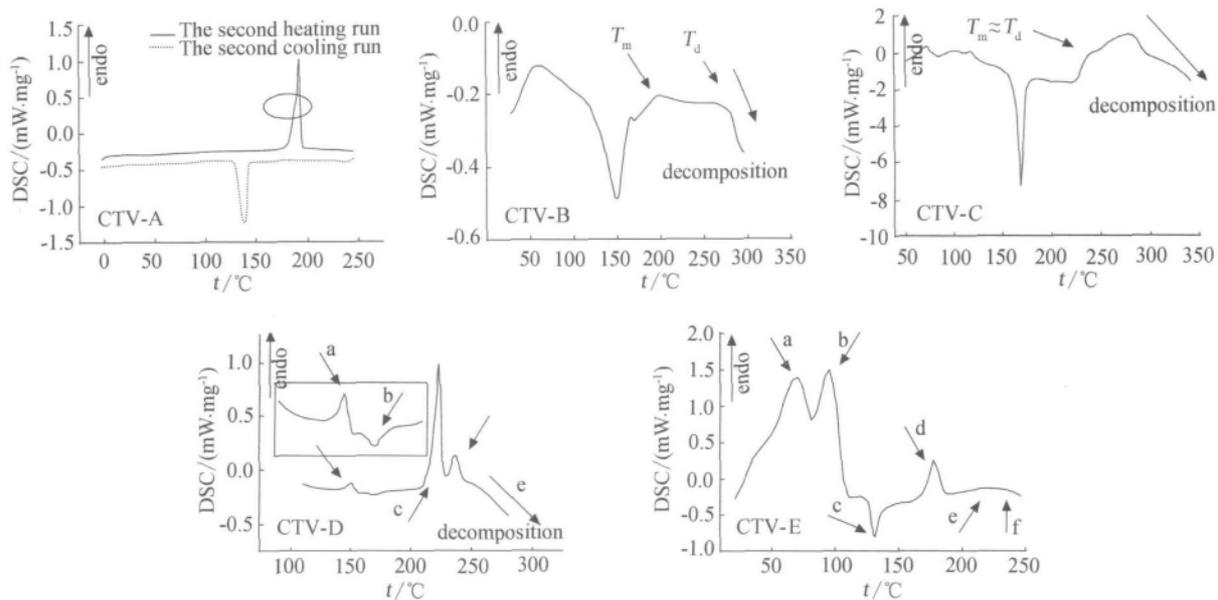


图 2 CTV 衍生物的 DSC 图  
Fig. 2 DSC curves of CTV analogues

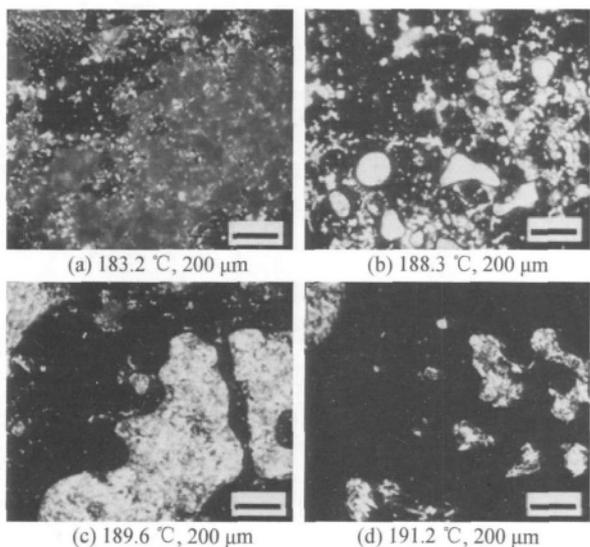


图 3 CTV-A 首次加热过程中的 POM 图  
Fig. 3 POM pictures of CTV-A at first heating

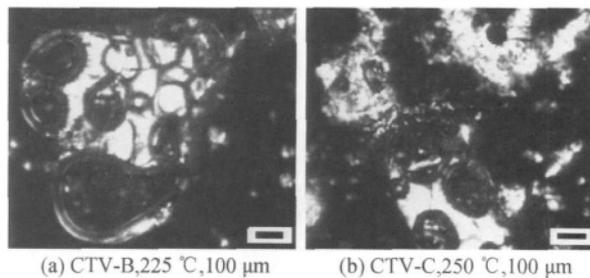


图 4 CTV 衍生物的 POM 图  
Fig. 4 POM pictures of CTV analogues

CTV-E 为细小针状结晶, 长度约  $1\mu\text{m}$ , 图 2 中显

示在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  时部分区域开始熔融, 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时针状晶体开始熔融, 这是预熔过程. CTV-E 为半结晶的样品, 其 DSC 曲线上 a 处为结晶度较低的区域先发生熔融, 同时, 熔融部分重新结晶生成完善度较高的晶体 (b 处). 与这两处熔融峰相对应的冷结晶峰 (放热峰) 在  $135\text{ }^\circ\text{C}$  (c 处). 加热至  $178\text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品开始熔融, 视场变亮, 形成液晶微区, 并相互聚集. 这种现象一直持续到  $215\text{ }^\circ\text{C}$

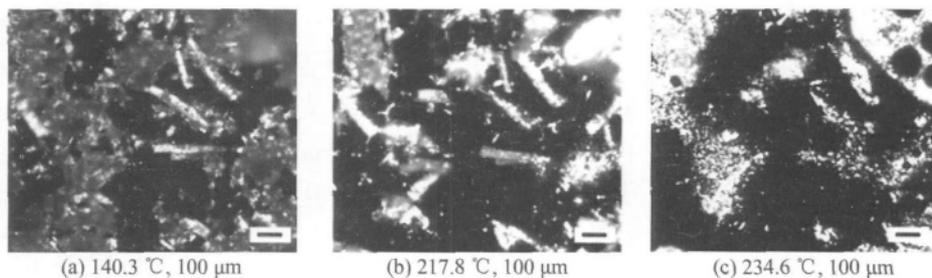


图 5 CTV-D 在首次加热过程中的 POM 图  
Fig. 5 POM pictures of CTV-D at first heating

随后视场逐渐变暗,样品开始分解(图6)。

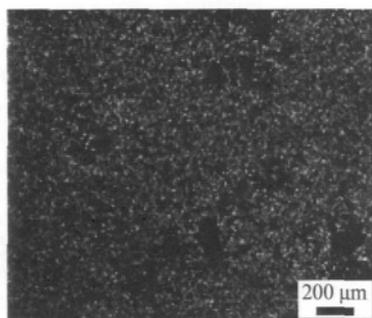


图6 CTV-E在175 °C时的POM图

Fig. 6 POM picture of CTV-E, quench at 175 °C

表1是此系列CTV衍生物的熔点、清亮点和分解温度,可见它们的熔点均较高,都在170 °C以上,这是由于外围基团中均含有极性较强的羰基。CTV-A、CTV-D和CTV-E均呈现热致液晶性,热致液晶温度区间 $\Delta T$ 依次加宽。

表1 CTV衍生物的相变温度

Tab. 1 Phase transition temperatures of this series of CTV derivatives °C

样品	$T_m$	$T_c$	$T_d$	$\Delta T$
CTV-A	187	192		5
CTV-B	185		260	
CTV-C	250		250	
CTV-D	205	235		30
CTV-E	178	215		37

注: $T_m$ 为熔点; $T_c$ 为清亮点; $T_d$ 为分解温度; $\Delta T = T_c - T_m$ 。

#### 4 外围基团的结构对热致液晶行为的影响

CTV-B和CTV-C的外围基团中除了含有羰基以外,还含有羟基或氨基,分子内和分子间存在很强的氢键作用,甚至可能形成具有六元环结构的羧基二缔体。这两种衍生物只能结晶而不能形成热致液晶。相反,CTV-A的外围基团中只有羰基,不能形成氢键,所以相互作用较弱,能依靠碗状分子的形状有序性形成液晶相。而CTV-D和CTV-E虽然含氨基,能形成氢键,但相互作用弱于CTV-B和CTV-C,能形成有序程度低于三维有序晶体的液晶相。

根据结晶和液晶的热力学,有  $T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$ ,  $T_c =$

$\frac{\Delta H_c}{\Delta S_c}$ ,其中 $\Delta H_m$ 和 $\Delta S_m$ 分别为熔融的焓变和熵变; $\Delta H_c$ 和 $\Delta S_c$ 分别为液晶—各向同性转变的焓变和熵变。比较CTV-A与CTV-D,由于CTV-D外围基团中的酰胺基团和氨基使其极性大于CTV-A,加上能形成氢键,相互作用较强, $\Delta H_m$ 和 $\Delta H_c$ 较大,所以CTV-D的熔点和清亮点都较高。由于清亮点的影响,使CTV-D的液晶温区显著加宽。

从结构上比较CTV-D与CTV-E,由于CTV-E的外围基团中—NH和—NH<sub>2</sub>之间含有一CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—柔性间隔基,因此,CTV-E外围分子链的刚性下降,构象熵增加,即 $\Delta S_m$ 值和 $\Delta S_c$ 值均增大,它的熔点和清亮点均较低。CTV-D和CTV-E有较宽的液晶温区,比CTV-A有更好的应用研究价值。

#### 5 结论

提出先关环再衍生的合成方法,使得CTV-B、CTV-C、CTV-D和CTV-E这一系列不能通过常规路线合成的CTV衍生物得以制备。分子间作用力增强会导致CTV衍生物的热致液晶性减弱,结晶性增强。CTV-A、CTV-D和CTV-E均呈现热致液晶性,热致液晶温度区间 $\Delta T$ 依次加宽。而CTV-B和CTV-C没有热致液晶性。用外围基团的相互作用和柔性解释了这些相行为。通过外围基团的分子设计,调节氢键能力或柔性间隔基的有无或多少,可以控制CTV衍生物的热致液晶性。

#### 6 合成路线及结构表征

##### (1) CTV-A的合成和结构表征

CTV-A的合成参考文献[27]。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) $\delta$ : 3.42(d, 3H,  $J = 13.6$  Hz, ArHaCH<sub>2</sub>Ar), 3.80(s, 9H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88(s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 4.03~4.09(m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.58(d, 3H,  $J = 13.6$  Hz, ArHaCH<sub>2</sub>Ar), 6.78(s, 3H, ArCH), 6.87(s, 3H, ArCH); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) $\delta$ : 36.4(ArCH<sub>2</sub>Ar), 52.1(OCH<sub>3</sub>), 56.0(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 67.3(OCH<sub>2</sub>), 113.7, 117.6, 131.5, 134.1, 145.9, 148.6(ArCH), 169.9(CO<sub>2</sub>)。元素分析C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>12</sub>理论值(%): C 63.45, H 5.81; 实测值: C 63.32, H 5.90。MS(ESI<sup>+</sup>,  $m/z$ ) 624.63(M+Na<sup>+</sup>, calc. 647.8)。

##### (2) CTV-B的合成和结构表征<sup>[28-29]</sup>

将CTV-A(0.582 g, 10 mmol)溶于250 mL甲醇中,加热至回流,搅拌下逐滴加入60 mL氢氧化钾(5.1

g, 90 mmol) 水溶液. 该混合溶液回流反应 4 h, 冷却后倾入水中, 此时沉淀溶解, 经稀盐酸酸化, 沉淀重新生成, 抽滤, 水洗沉淀至中性, 真空干燥得到白色固体 CTV-B (0.495 g, 产率 99%).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.48(d, 3H,  $J=13.6$  Hz, ArHaCHeAr), 3.75(s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 4.63(m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.68(d, 3H,  $J=13.6$  Hz, ArHaCHeAr), 6.99(s, 3H, ArCH), 7.01(s, 3H, ArCH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 35.5(ArCH<sub>2</sub>Ar), 56.1(OCH<sub>3</sub>), 65.6(OCH<sub>2</sub>), 114.2, 115.4, 132.0, 133.2, 146.0, 147.9(ArCH), 170.8(CO<sub>2</sub>). 元素分析 C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub> 理论值(%): C 61.85, H 5.19; 实测值(%): C 61.71, H 5.43. MS (ESI<sup>+</sup>,  $m/z$ ) 582.55(M+Na<sup>+</sup>, calc. 605.5).

### (3) CTV-C 的合成和结构表征<sup>[30]</sup>

35 °C 下将盐酸羟胺(0.334 g, 4.81 mmol)溶于 10 mL 甲醇中, 剧烈搅拌下, 加入 10 mL 氢氧化钾(0.631 g, 9.61 mmol) 甲醇溶液, 此混合物用冰水浴外部冷却. 滴加 10 mL CTV-A(0.5 g, 0.8 mmol) 二氯甲烷溶液, 搅拌 1 h, 抽滤, 得到沉淀, 溶解于 50 mL 浓度为 1 mol/L 的乙酸溶液中, 加热至沸腾, 反应 2 h, 抽滤, 水洗沉淀, 真空干燥得到白色固体粉末 CTV-C(0.495 g, 产率 99%).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.45(d, 3H,  $J=13.2$  Hz, ArHaCHeAr), 3.76(s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 4.36(m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.69(d, 3H,  $J=13.2$  Hz, ArHaCHeAr), 6.99(s, 3H, ArCH), 7.07(s, 3H, ArCH), 8.90(s br, 3H, CONH), 10.63(s br, 3H, NOH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 35.2(ArCH<sub>2</sub>Ar), 55.9(OCH<sub>3</sub>), 67.5(OCH<sub>2</sub>), 113.9, 116.2, 131.6, 133.3, 145.8, 147.8(ArCH), 164.5(CO). 元素分析 C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 理论值(%): C 57.41, H 5.30, N 6.70; 实测值(%): C 57.21, H 5.42, N 6.67. MS (ESI<sup>+</sup>,  $m/z$ ) 627.6(M+Na<sup>+</sup>, calc. 650.8).

### (4) CTV-D 的合成和结构表征<sup>[31]</sup>

将 CTV-A(1 g, 1.6 mmol) 加至 50 mL 四氢呋喃中, 得到悬浮液, 往其中加入 2.33 mL 85% (质量分数) 的水合肼, 将混合物回流 18 h. CTV-A 逐渐溶解的同时有沉淀生成, 过滤得到白色晶体, 用 50 mL 三氯甲烷洗去四氢呋喃, 真空干燥, 得到 CTV-D(1.05 g, 产率 97%).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.48(d, 3H,  $J=13.5$  Hz, ArHaCHeAr), 3.78(s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 4.27(s br, 6H, NH<sub>2</sub>), 4.33~4.42(m, 6H, OCH<sub>2</sub>CO), 4.69(d, 3H,  $J=13.5$  Hz, ArHaCHeAr), 7.02(s, 3H, ArCH), 7.10(s, 3H, ArCH), 8.89(s br, 3H, CONH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ :

35.1(ArCH<sub>2</sub>Ar), 56.0(OCH<sub>3</sub>), 68.2(OCH<sub>2</sub>), 114.0, 116.4, 131.8, 133.4, 145.9, 147.8(ArCH), 166.9(NCO). 元素分析 C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub> 理论值(%): C 57.68, H 5.81, N 13.45; 实测值(%): C 57.78, H 5.98, N 13.41. MS (ESI<sup>+</sup>,  $m/z$ ) 624.6(M+Na<sup>+</sup>, calc. 647.6).

### (5) CTV-E 的合成和结构表征<sup>[32]</sup>

将 CTV-A(1 g, 1.6 mmol) 加至 65 mL 乙二醇中, 搅拌回流 48 h, 待反应结束后, 冷却至室温, 将得到的浅黄色固体倾入 500 mL 冰水中, 在 4 °C 下放置 15 h, 抽滤得到沉淀, 用 25 mL 的 95% (体积分数) 热乙醇重结晶, 得到白色晶体 CTV-E(0.95 g, 产率 84%).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.60(t, 6H,  $J=6.0$  Hz, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2.86(s br, 6H, NH<sub>2</sub>), 3.09~3.18(m, 6H, NHCH<sub>2</sub>), 3.49(d, 3H,  $J=13.2$  Hz, ArHaCHeAr), 3.79(s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 4.40(d, 3H,  $J=14.8$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.42(m, 3H,  $J=14.8$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.70(d, 3H,  $J=13.2$  Hz, ArHaCHeAr), 7.05(s, 3H, ArCH), 7.15(s, 3H, ArCH), 7.92(br t, 3H, CONH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 35.1(ArCH<sub>2</sub>Ar), 41.0(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 41.2(NHCH<sub>2</sub>), 56.4(OCH<sub>3</sub>), 69.4(OCH<sub>2</sub>), 114.4, 117.0, 132.3, 134.0, 146.2, 148.2(ArCH), 168.7(CONH). 元素分析 C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub> 理论值(%): C 61.00, H 6.83, N 11.86; 实测值(%): C 60.95, H 6.82, N 11.85. MS (ESI<sup>+</sup>,  $m/z$ ) 708.8(M+Na<sup>+</sup>, calc. 731.8).

## 参考文献:

- [1] Lin L. Bowlic liquid crystals[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1987, 146: 41-54.
- [2] 林磊. 液晶相与分子“维数”[J]. *物理*, 1982, 11(3): 171-178.
- [3] Zimmermann H, Poupko R, Luz Z, et al. Pyramidal mesophases[J]. *Zeitschrift für Naturforschung. Teil A: Physik, Physikalische Chemie, Kosmophysik*, 1985, 40A(2): 149-160.
- [4] Malthete J, Collet A. Liquid crystals with a cone-shaped cyclotrimeratrylene core[J]. *Nouveau Journal de Chimie*, 1985, 9(3): 151-153.
- [5] Collet A. Cyclotrimeratrylenes and cryptophanes[J]. *Tetrahedron*, 1987, 43(24): 5725-5759.
- [6] Dalcanale E. *Comprehensive supramolecular chemistry* [M]. New York: Pergamon, 1996.
- [7] Malthete J, Collet A. Inversion of the cyclotribenzylene cone in a columnar mesophase: a potential way to ferro-

- lectric materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(24): 7544-7545.
- [8] Budig H, Lunchwitz R, Paschke R, et al. The influence of heteroatoms and branchings on the liquid-crystalline properties of cyclotrimeratrylene derivatives[J]. Journal of Materials Chemistry, 1996, 6(8): 1283-1289.
- [9] Peterca M, Percec V, Imam M R, et al. Molecular structure of helical supramolecular dendrimers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(44): 14840-14852.
- [10] Percec V, Imam M R, Peterca M, et al. Self-assembly of dendritic crowns into chiral supramolecular spheres[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(3): 1294-1304.
- [11] Lutz Marlon R Jr, Matthias Z, Daniel P B. Rearrangement of cyclotrimeratrylene (CTV) oxime; tandem beckmann-electrophilic aromatic addition [J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49(34): 5003-5005.
- [12] Ahmad R, Hardie M J. Synthesis and structural studies of cyclotrimeratrylene derivatives [J]. Supermolecular Chemistry, 2006, 18(1): 29-38.
- [13] Westcott A, Fisher J, Harding L P, et al. Self-assembly of a three-dimensional triply interlocked chiral [2]catenane [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10): 2950-2951.
- [14] Ronson T K, Fisher J, Harding L P, et al. Star-burst prisms with cyclotrimeratrylene-type ligands; a  $[Pd_6L_8]^{12+}$  stella octangular structure[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(47): 9086-9088.
- [15] Sumbly C J, Hardie M J. Capsules and star-burst polyhedra: an  $[Ag_2L_2]$  capsule and a tetrahedral  $[Ag_4L_4]$  metallocupramolecular prism with cyclotrimeratrylene-type ligands[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(39): 6395-6399.
- [16] 史艳艳, 于金涛, 黄志镛, 等. 环三藜芦烃的分子识别与组装[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(4): 329-342.
- [17] Brotin T, Dutasta J P. Cryptophanes and their complexes—present and future [J]. Chemical Reviews, 2009, 109: 88-130.
- [18] Felder D, Heinrich B, Guillon D, et al. A liquid crystalline supramolecular complex of  $C_{60}$  with a cyclotrimeratrylene derivative[J]. Chemistry: A European Journal, 2000, 6(19): 3501-3507.
- [19] 陈丹梅, 董炎明, 申丙星, 等. 一种新型碗状液晶的合成设计及热致液晶性表征[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2008, 47(6): 840-846.
- [20] 董炎明, 陈丹梅, 曾尔曼, 等. 用马赛克形貌装饰法研究碗形分子柱状向列相的向错和分子指向矢分布[J]. 中国科学: 化学, 2009, 39(1): 68-81.
- [21] Dong Y M, Chen D M, Zeng E M, et al. Disclination and molecular director studies on bowl-like columnar nematic phase using mosaic-like morphology decoration method [J]. Science China: Chemistry, 2009, 52(7): 986-999.
- [22] 曾尔曼, 陈丹梅, 董炎明, 等. 两种新碗形分子的合成及其纤维状晶的研究[J]. 化学通报, 2009, 72(3): 258-264.
- [23] Chen D M, Dong Y M, Shen B X, et al. Odd-even effect on liquid crystalline behavior for C3-cyclotrimeratrylene (CTV) derivatives containing alkoxies with different lengths as peripheral groups [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2009, 25(4): 1-4.
- [24] Hardie M J. Recent advances in the chemistry of cyclotrimeratrylene [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39: 516-527.
- [25] Scott J L, MacFarlane D R, Raston C L, et al. Clean, efficient syntheses of cyclotrimeratrylene (CTV) and tris(*o*-allyl)CTV in an ionic liquid [J]. Green Chemistry, 2000, 2(4): 123-126.
- [26] Brotin T, Roy V, Dutasta J P. Improved synthesis of f-functional CTVs and cryptophanes using  $Sc(OTf)_3$  as catalyst [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2005, 70: 6187-6195.
- [27] Veriot G, Dutasta J P, Matouzenko G, et al. Synthesis of C3-cyclotrimeratrylene ligands for iron(II) and iron(III) coordination [J]. Tetrahedron, 1995, 51(2): 389-400.
- [28] Lunchwitz R, Tschierske C, Diele S. Formation of smectic and columnar liquid crystalline phases by cyclotrimeratrylene (CTV) and cyclotetrameratrylene (CTTV) derivatives incorporating calamitic structural units [J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(10): 2001-2011.
- [29] Ambade A V, Athimaniandan S V, van der Poll D, et al. Smaller building blocks form larger assemblies; aggregation behavior of biaryl-based dendritic facial amphiphiles [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2007, 72(22): 8167-8174.
- [30] Qian X P, Zhou H J, Bergnes G. Preparation of 4,5-dihydro-1,2,3-oxadiazol-5-one derivative as inhibitor of mitotic kinesin KSP for treating cellular proliferative diseases: WO 2005107762[P]. 2006-08-17.
- [31] Hayakawa Y, Wakabayashi S, Kato H, et al. The allylic protection method in solid-phase oligonucleotide synthesis. An efficient preparation of solid-anchored DNA oligomers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1990, 112(5): 1691-1696.
- [32] Goodwin J M, Olmstead M M, Patten T E. Identification and characterization of monoanionic tripodal tetradentate ligand complexes of copper(I) and copper(II) involved in halogen atom transfer reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(44): 14352-14353.

## Synthesis and Thermotropic Liquid Crystallinity Study of Novel Cyclotrimeratrylene Derivatives

HU Xiao-lan\*, CHEN Dan-mei, YANG Liu-lin, CAO Qing, ZENG Er-man, DONG Yan-ming  
(Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A novel series of cyclotrimeratrylene derivatives (named as CTV-A, CTV-B, CTV-C, CTV-D and CTV-E) were synthesized by cyclization-derivatization method, which was different from traditional synthesis route as monomer derivatization first, then cyclization. Chemical structure of these derivatives was characterized by NMR, elemental analysis and mass spectrometry. Thermotropic liquid crystallinity was studied by the combination of DSC and thermal polarized optical microscopy (TPOM). It was found that the enhancement of intermolecular interaction of CTV derivatives led to their liquid crystallinity weakened, but crystallinity enhanced. Compared with CTV-A, the melting temperature ( $T_m$ ) and clear temperature ( $T_c$ ) of CTV-D and CTV-E both increase resulted by hydrogen bonding between amino group and carbonyl group; and the flexible spacer  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  in CTV-E makes its  $T_m$  decreased, leading to a widest liquid crystal temperature-range. However, CTV-B and CTV-C are not thermotropic liquid crystal but only crystalline compounds, due to their strong intermolecular interaction caused by the introduction of carboxyl and hydroxyl groups. Therefore, the liquid crystallinity of CTV derivatives can be controlled by the tuning of intermolecular interaction and conformation entropy through rational molecular design.

**Key words:** bowlic liquid crystals; cyclotrimeratrylene; self-assembly; thermotropic liquid crystal

• 简 讯 •

### 厦门大学 2010 年度被 SCI、EI、ISTP 三大检索系统收入论文一览表

单位	篇数				SCI 收入论文分区			
	SCI	EI	ISTP	总计	一区	二区	三区	四区
数学科学学院	85	32	5	122	5	22	15	43
物理与机电工程学院	122	132	69	323	6	43	36	37
化学化工学院	359	232	26	617	76	130	58	95
生命科学学院	104	15	1	120	19	16	22	47
海洋与地球学院	86	21	12	119	8	15	23	40
环境与生态学院	41	23	2	66	1	11	11	18
材料学院	77	30	9	116	15	20	21	21
信息科学与技术学院	41	138	141	320	3	9	11	18
软件学院	1	39	19	59	0	0	1	0
建筑与土木工程学院	7	32	9	48	0	1	1	5
医学院	68	3	3	74	4	9	22	33
公共卫生学院	5	0	0	5	0	3	0	2
药学院	13	0	0	13	2	1	3	7
管理学院	2	33	4	39	0	1	1	0
经济学院	0	26	0	26	0	0	0	0
法学院	0	3	0	3	0	0	0	0
王亚南经济研究院	1	1	0	2	1	0	0	0
新闻传播学院	0	3	0	3	0	0	0	0
能源研究院	2	0	0	2	1	0	1	0
公共事务学院	0	2	0	2	0	0	0	0
合计	1014	765	300	2079	141	281	226	366

厦门大学科技处