

MINORI

**A Thesis in Chemistry and Physics of Polymers**



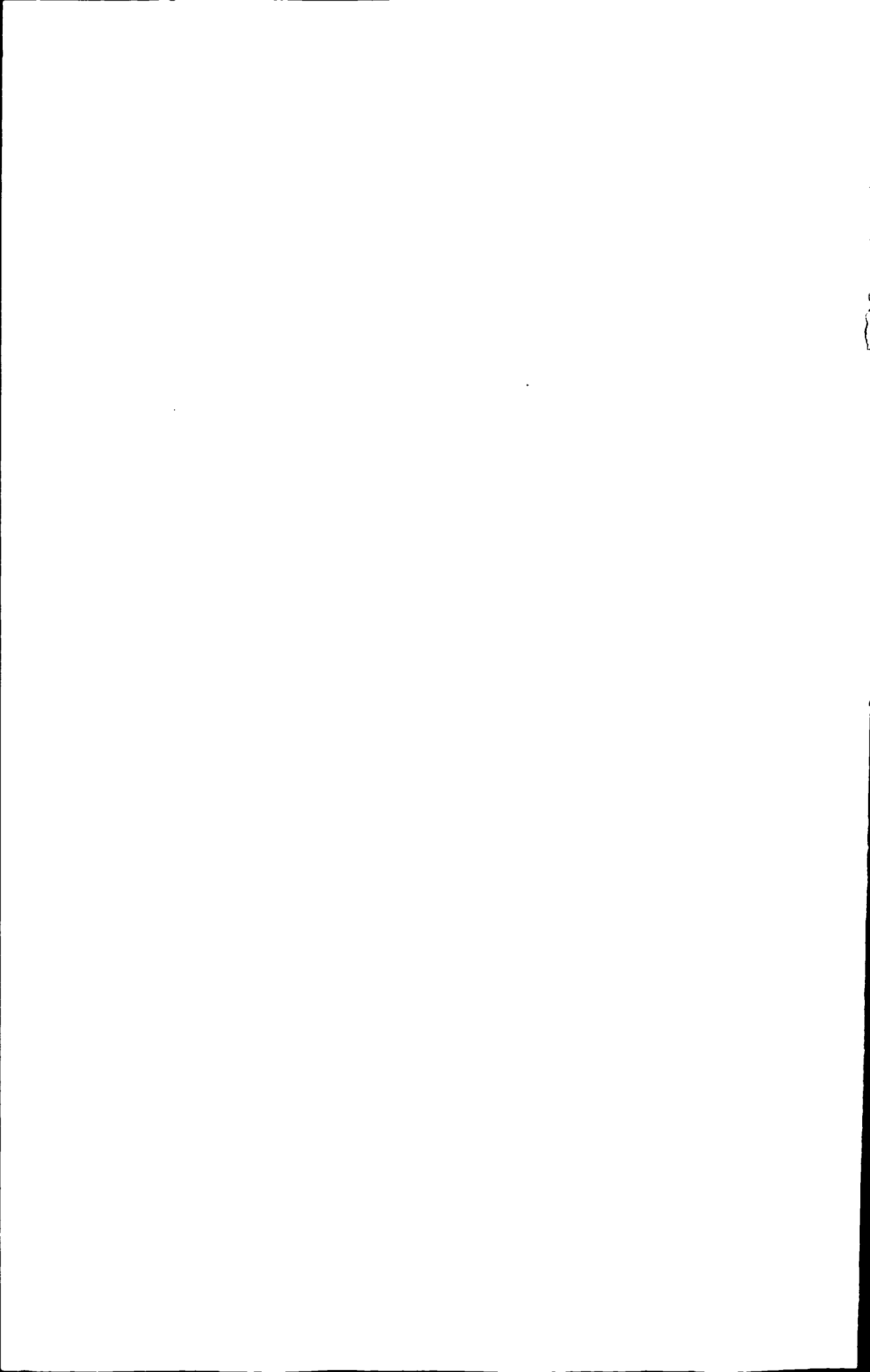
**Synthesis and Characterization of Calix[6]arene  
and their Derivatives**

by Zhang Weiwei

Supervisor: Associate-professor Yao Danshu

**Northeastern University**

**February 2008**



# 独创性声明

本人声明，所提交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：张巍巍

日期：2008.2.24

# 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解东北大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人同意东北大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索、交流。

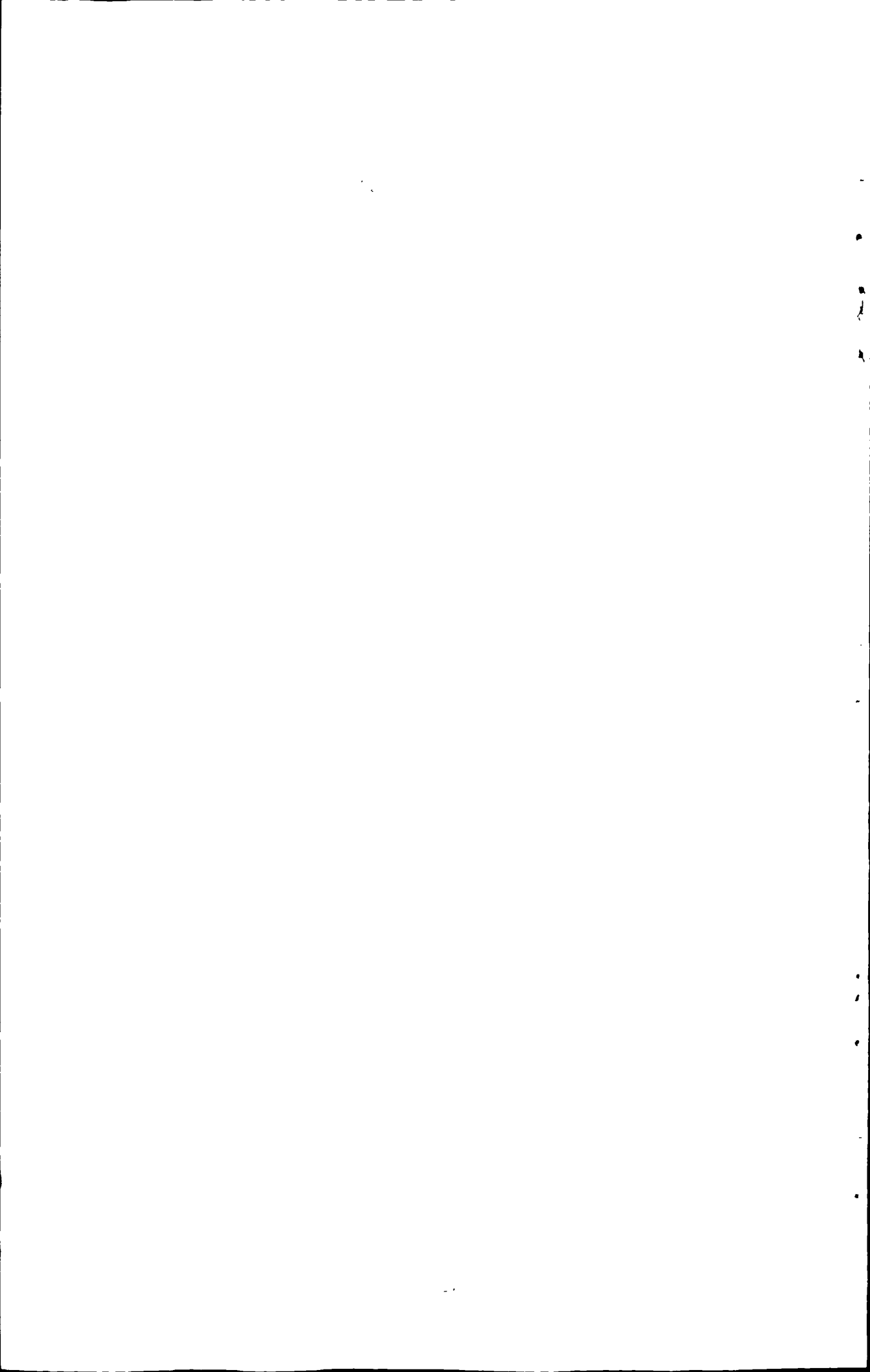
(如作者和导师不同意网上交流，请在下方签名；否则视为同意。)

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：

签字日期：



## 摘 要

近几十年来,杯芳烃的合成有了快速的发展。各种新型杯芳烃化合物及其衍生物相继被合成出来。目前,杯芳烃的合成大多以一步法为主,然后在其上缘、下缘进行修饰,得到相应的杯芳烃衍生物。

随着液晶化学的发展,设计合成新型结构的液晶化合物已成为液晶分子设计的根本任务,液晶化合物特有的光电效应使其在信息记录、显示、光电功能及复合材料等方面得以广泛的应用。迄今为止人们设计合成了大批棒状的传统液晶化合物,它们的分子结构细长,由2、3个环构成分子核,环与环之间直接相连或通过一个中央基团连接,分子的两端含末端取代基团。其中,中央基团确定了液晶分子的线状结构,而末端基团则对液晶材料的介电、光学和其它各向异性性质起主要作用。近年来,一些与棒状分子几何特征明显不同的液晶化合物如燕尾状、盘状、星形、香蕉型相继出现。

本文在查阅了一定量相关文献的基础上,合成了对叔丁基杯[6]芳烃,去叔丁基杯[6]芳烃,对甲氧基杯[6]芳烃,通过红外光谱和核磁共振氢谱对所合成产物进行了结构表征。并在其上缘进行修饰,得到了两个系列的衍生物。第一个系列包括丁二酸胆甾醇单酯,己二酸胆甾醇单酯,癸二酸胆甾醇单酯三种液晶基元,第二个系列包括十一烯酰氧基苯甲酸,十二烷基酰氧基苯甲酸,十四烷基酰氧基苯甲酸,十六烷基酰氧基苯甲酸,十八烷基酰氧基苯甲酸五种基元。其结构均通过红外光谱(FT-IR)的表征,液晶性能通过了偏光显微镜(POM)和差示扫描量热仪(DSC)的分析,讨论了相变类型及液晶织构。

关键词:杯芳烃;衍生物;合成;表征;液晶



## Abstract

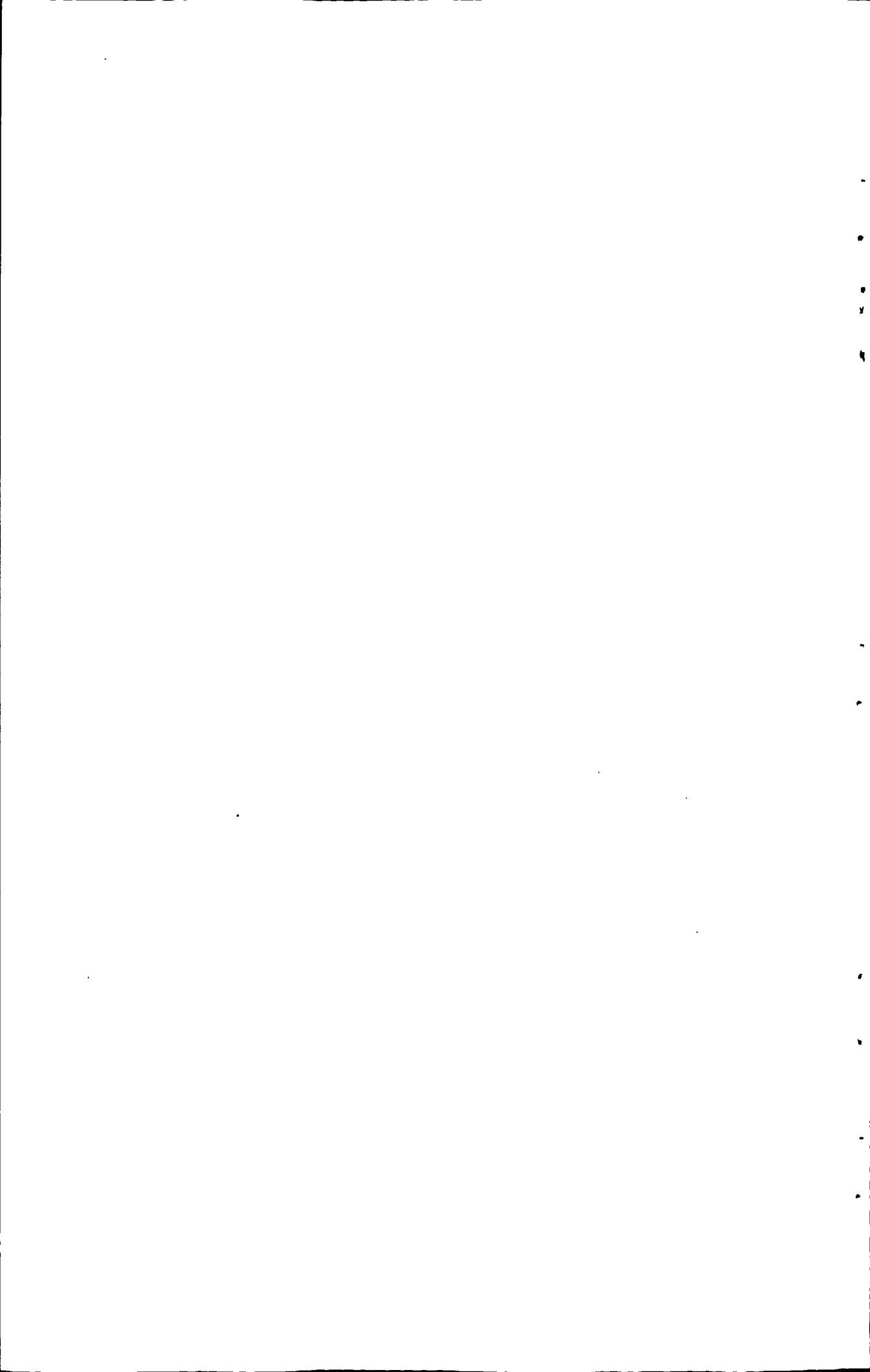
During the lastest decades, synthesis of calixarenes has developed fast. Various calixarene compounds and their derivatives have been obtained one after another. Currently, the calixarenes were primarily synthesized by the one-step method and then were modified at the upper and lower rims.

With the development of liquid crystal chemistry, design and synthesis of the new structure liquid crystal compounds have become the fundamental task of molecule design. Liquid crystal compounds have been applied in the information recording, display, optoelectronic functional areas and the composite material to a wide range due to their unique to the photoelectric effect. To date people have designed and synthesized a large number of traditional liquid crystal compounds like bar whose molecular structure is slender and 2,3 rings constitute molecule nuclear. Between ring and ring are connected directly or through a central group, and the two ends of moleculars. The central group identifies the linear structure of liquid crystal molecules, and the terminal group plays a major role in the dielectric liquid crystal materials, optical and other anisotropy nature. In recent years, some liquid crystal compounds with geometric features distinctly different from bar molecules such as swallow-tailed-shape, discal-shape, starlike-shape, bananas-shape have emerged.

In the paper, p-tert-butyl calix[6]arene, p-methoxy calix[6]arene, calix[6]arene were synthesized according to some relative references and were characterized by FT-IR spectra and  $^1\text{H-NMR}$ . By modifying the upper rim of calixarenes, a seires of derivatives were prepared, which included monocholesteryl succinate, monocholesteryl hexanedioic, monocholesteryl decanedioic, 4-undec-10-enoyloxy-benzoic, 4-dodecyl-11-acyloxy-benzoic acid, 4-tetradecyl-13-acyloxy-benzoic acid, 4-hexadecane-15-acyloxy-benzoic acid and 4-octadecanoic-17-acyloxy-benzoic acid. Their chemical structures were confirmed by FT-IR and  $^1\text{HNMR}$  spectra and their mesonmorphic phase behavior was investigated by differential scanning calorimetry(DSC), polarizing optical microscopy(POM) and thermograrametric analyzer(TG). Their stucture-propety relationships were discussed.

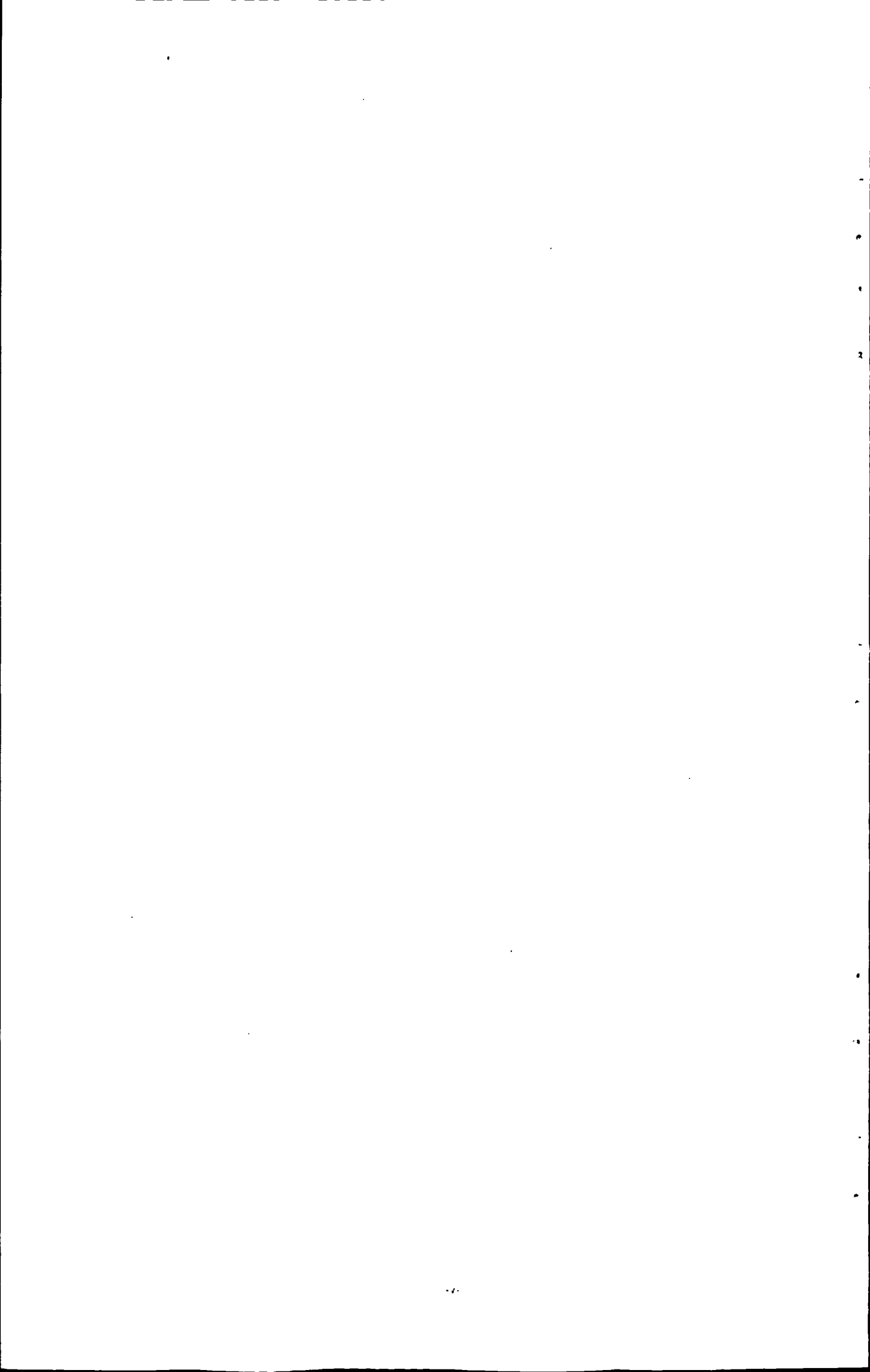
**Key words:** calixarene; derivatives; synthesis; characterization; liquid crystal



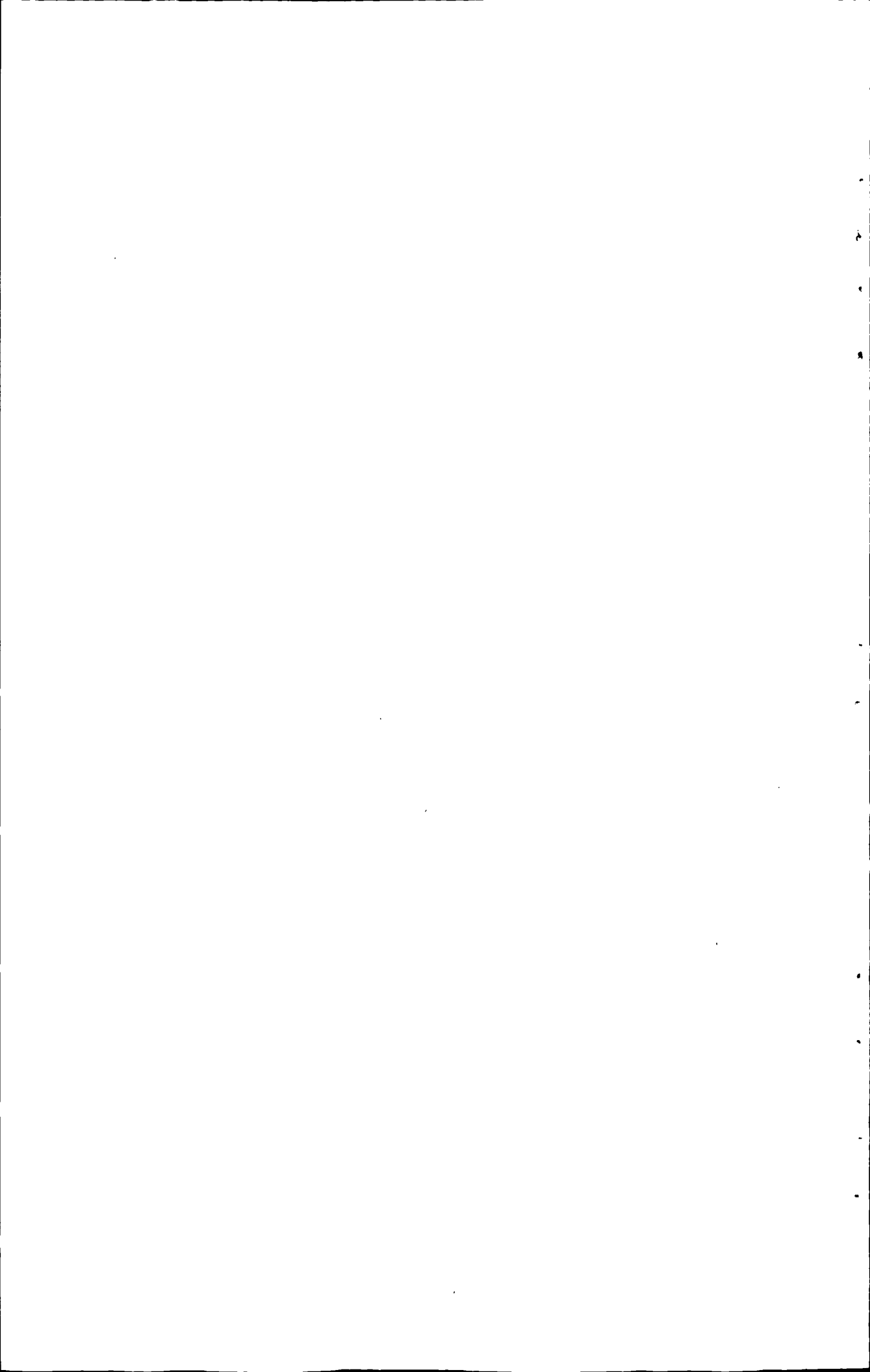


# 目 录

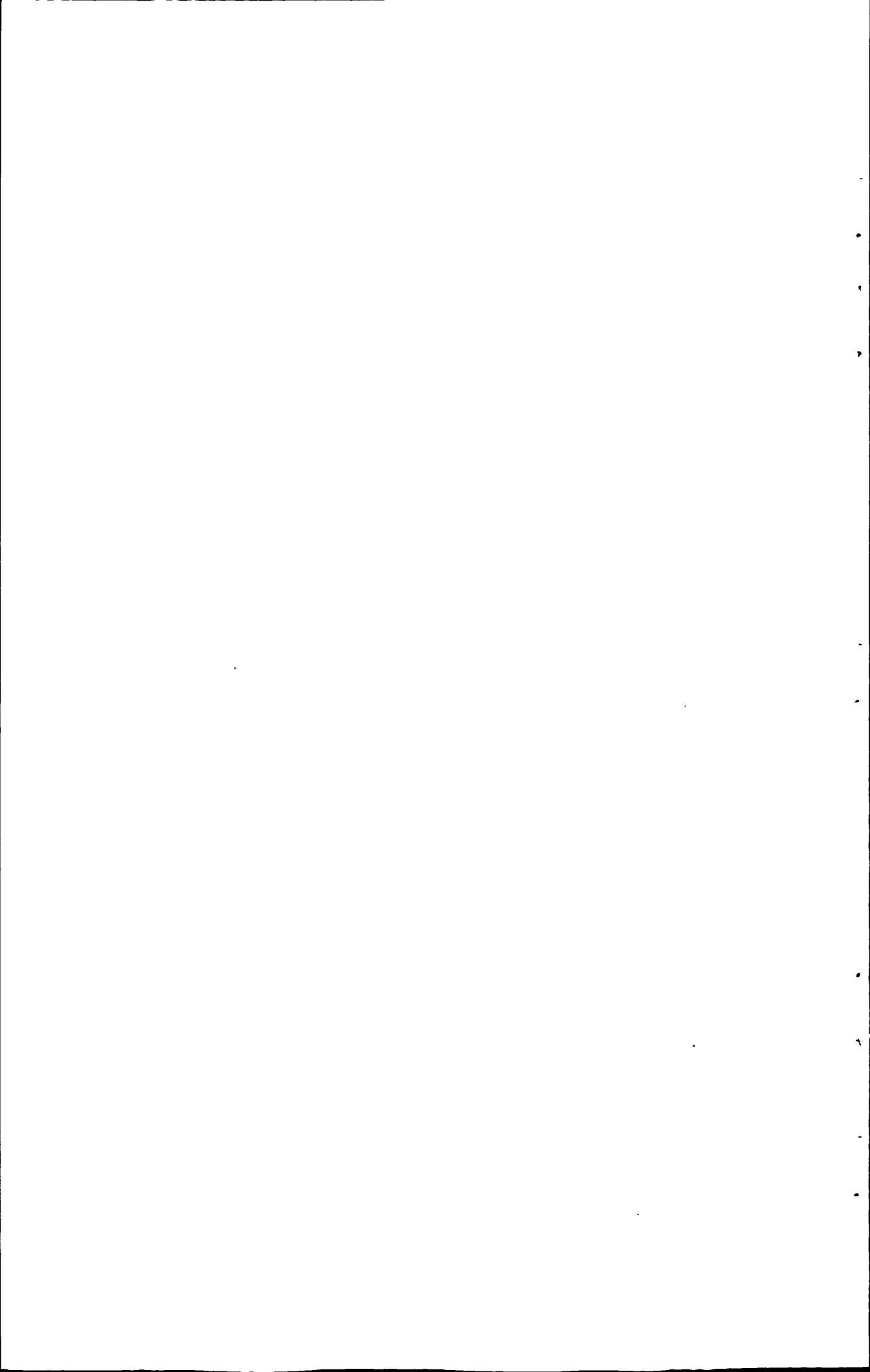
独创性声明 .....	i
摘 要 .....	ii
Abstract .....	iii
第 1 章 绪 论 .....	1
1.1 杯芳烃简介 .....	1
1.1.1 杯芳烃产生历史 .....	1
1.1.2 杯芳烃的性质 .....	3
1.1.3 杯芳烃的合成与制备 .....	3
1.1.4 杯芳烃的构象 .....	7
1.1.5 杯芳烃的衍生化 .....	8
1.1.6 杯芳烃的分子识别和离子识别 .....	9
1.1.7 杯芳烃衍生物的包结作用 .....	9
1.2 液晶简介 .....	9
1.2.1 物质的液晶态 .....	9
1.2.2 液晶的发展简史 .....	11
1.2.3 液晶的分类 .....	12
1.2.4 液晶的分子结构 .....	14
1.2.5 高分子液晶 .....	15
1.3 本论文的特色及意义 .....	16
第 2 章 杯芳烃的合成 .....	18
2.1 实验部分 .....	18
2.1.1 主要试剂及理化性质 .....	18
2.1.2 测试方法及仪器 .....	21
2.2 合成路线 .....	22
2.2.1 对叔丁基杯[6]芳烃 .....	22



2.2.2 对甲氧基杯[6]芳烃.....	22
2.2.3 去叔丁基杯[6]芳烃.....	22
2.3 实验步骤.....	22
2.3.1 对叔丁基杯[6]芳烃的合成.....	22
2.3.2 去叔丁基杯[6]芳烃的合成.....	23
2.3.3 对甲氧基杯[6]芳烃的合成.....	23
2.4 结果分析.....	24
2.4.1 对叔丁基杯[6]芳烃的合成结果与表征.....	24
2.4.2 去叔丁基杯[6]芳烃的合成结果与表征.....	26
2.4.3 对甲氧基杯[6]芳烃的合成结果与表征.....	27
2.5 本章小结.....	29
<b>第 3 章 含液晶臂杯[6]芳烃衍生物的合成与表征.....</b>	<b>30</b>
3.1 实验部分.....	30
3.1.1 主要试剂及理化性质.....	30
3.1.2 测试仪器.....	32
3.2 合成路线.....	33
3.2.1 液晶臂的合成.....	33
3.2.2 杯芳烃衍生物的合成.....	33
3.3 实验步骤.....	34
3.3.1 液晶臂的合成.....	34
3.3.2 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的合成方法.....	35
3.3.3 液晶臂的合成结果与表征.....	36
3.3.4 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的合成结果与表征.....	39
3.4 液晶性能分析.....	42
3.4.1 液晶臂的热性能分析.....	43
3.4.2 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的热性能分析.....	45
3.4.3 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的旋光分析.....	49
3.4.4 液晶臂的偏光织构分析.....	50
3.4.5 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的偏光织构分析.....	53



3.5 本章小结.....	55
<b>第 4 章 含有脂肪酸链的杯[6]芳烃衍生物的合成与表征.....</b>	<b>56</b>
4.1 实验部分.....	56
4.1.1 主要试剂及理化性质.....	56
4.1.2 测试仪器.....	58
4.2 合成路线.....	58
4.2.1 脂肪酸基元的合成.....	58
4.2.2 含脂肪酸基元的对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的合成.....	58
4.3 实验步骤.....	59
4.3.1 脂肪酸基元的合成方法.....	59
4.3.2 杯芳烃衍生物的合成方法.....	61
4.3.3 含脂肪酸基元的杯芳烃衍生物的合成结果与表征.....	62
4.3.4 液晶性能分析.....	69
4.4 本章小结.....	74
<b>第 5 章 结 论.....</b>	<b>76</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>77</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>82</b>



# 第1章 绪论

## 1.1 杯芳烃简介

### 1.1.1 杯芳烃产生历史

Jean-Marie Lehn 在 1987 年获得诺贝尔奖,他把分子化学定义为:分子间的成键化学和分子组装化学<sup>[1]</sup>。超分子化学的很多课题都源自分子自组装成特殊结构的分子。

超分子化合物是由主体分子和一个或多个客体分子之间通过非价键作用而形成的复杂而有组织的化学体系。主体通常是富电子的分子,可以作为电子给体。客体是缺电子的分子,可作为电子受体<sup>[2]</sup>。

超分子的形成不必输入高的能量,不必破坏原来分子的结构和价键,主客体之间没有强的化学键,这就要求主客体之间要有高度的匹配性和适应性,不仅要求分子在空间几何构型和电荷,甚至亲疏水性的互相适应,还要求在对称性和能量上的匹配。这种高度的选择性就导致了超分子形成的高度识别能力<sup>[3]</sup>。

从简单分子的组装识别到复杂的生命超分子体系,尽管超分子体系千差万别,功能各不相同,但形成基础是相同的,这就是分子间作用力的协同和空间的互补。这些作用力的实质是永久多极矩、瞬间多极矩、诱导多极矩三者之间相互作用,相应的能量项可分别称为库仑能、色散能和诱导能。这些相互作用还包括疏水亲脂作用力、氢键力、离子键力等。多数情况下,是几种分子间力的加和与协同,并具有一定方向性和选择性,其总的结合力不亚于化学键的强度。正是多种分子间弱的相互作用的协同性、方向性和选择性决定着主体与客体的识别<sup>[4]</sup>。

冠醚化学和环糊精化学一起开辟了超分子化学这一新兴研究领域,在分子识别的基础上形成主-客体配合物是超分子体系的基本特征,冠醚和环糊精作为主-客体化学最具代表性的两类主体化合物在基础研究领域都取得了令人瞩目的成果,分别代表了第一代和第二代超分子主体化合物。近些年来,杯芳烃这一类“新型”的具有独特空穴结构的大环化合物,在超分子化学研究方面取得的成果受到科学工作者的广泛重视,被誉为是继冠醚和环糊精之后的第三代超分子主体化合物。

杯芳烃是由苯酚单元通过亚甲基在酚羟基邻位连接而构成的一类环状低聚物,它的历史可以追溯到 1872 年德国化学家 Baeyer<sup>[5]</sup>对苯酚与甲醛水溶液加热反应的研究,通过此反



应他得到一种树脂状难纯化的物质，但由于受当时实验手段的限制，产物结构没有鉴定。30年后，比利时化学家 Backland<sup>[6]</sup>重新对苯酚和甲醛水溶液反应进行详尽的研究，制备了酚醛树脂，并将其产品化和取得专利，这种树脂塑料被取名为 Bakelite，从此开创了合成高分子的新纪元。由于酚醛树脂固化之后是不溶和不熔性的高分子，对它的结构和固化过程的研究都是困难的。20世纪40年代，奥地利化学家 Zinke<sup>[7]</sup>在前人工作的基础上设想，如果用对位取代的酚代替苯酚与甲醛反应，则可使原来交联状的树脂变为线型的树脂塑料。他研究了对叔丁基苯酚与甲醛水溶液在氢氧化钠存在下的反应，在此过程中分离得到一种高熔点的晶状化合物，经鉴定为环状的四聚体结构（结构如图 1.1 所示），这是杯芳烃发展的渊源。

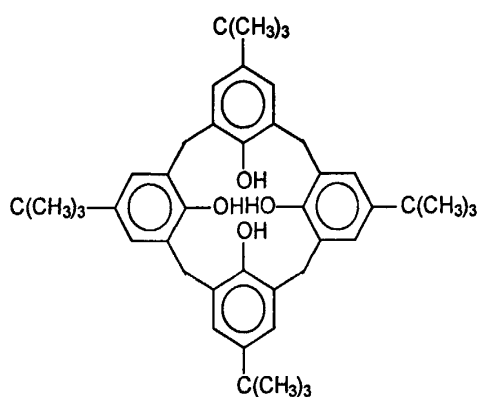


图 1.1 杯芳烃的四聚体结构  
Fig. 1.1 Structure of calix[4]arene

在此后的数十年中，对这类化合物虽有一定的研究，如 Kämmerer 和 Happel<sup>[8,9]</sup>利用多步法合成了一些具有 4~7 个苯环结构单元的类似物，但这类化合物的潜在用途并没有引起广泛的兴趣。直到 20 世纪 70 年代末，随着冠醚、环糊精等大环化合物研究工作的深入，特别是它们有作为模拟酶的可能性，这类大环化合物引起了美国化学家 Gutsche 的极大兴趣，在其合成与性能研究方面开展了系统并且深入的工作，至此才使这类大环化合物引起化学家的广泛关注。由于其环四聚体的 CPK 分子模型在形状上与称做 calix crater 的希腊式酒杯相似，因此 Gutsche 将这类化合物命名为“杯芳烃”（Calixarene）<sup>[10]</sup>。

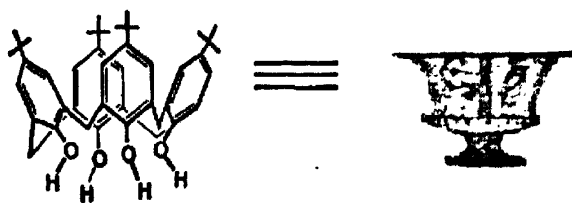


图 1.2 对叔丁基杯[4]芳烃结构与希腊式酒杯

Fig. 1.2 The structure of p-tert-butyl calix[4]arene and Greece Cup

Gutsche 的进一步研究在于杯芳烃的圆环面可能具有模拟酶的能力, 引起了广泛的关注。在生物体系中, 酶具有很高的催化活性和反映选择性。杯芳烃拥有一个很有规则的空穴, 上缘是非极性的, 下缘是极性的基团。同时, 杯芳烃可以进行衍生化, 以调节空腔尺寸, 利用功能化的基团进行取代后的化合物可以选择性的形成包合物。因此, 杯芳烃在生物有机化学上的潜在运用是化学研究者关注杯芳烃的一个重要原因。

### 1.1.2 杯芳烃的性质

作为第三代超分子主体化合物, 杯芳烃具有独特的空穴结构, 与冠醚和环糊精相比具有如下特点: (1) 它是一类合成的低聚物, 它的空穴结构大小的调节具有较大的自由度, 目前已合成了 4~20 个苯酚单元所构成的不同空穴尺寸的杯芳烃; (2) 通过控制不同的反应条件及引入适当的取代基, 可固定所需要的构象; (3) 杯芳烃的衍生化反应, 不仅在杯芳烃下缘的酚羟基、上缘的苯环对位, 而且连接苯环单元的亚甲基都能进行各种选择性功能化, 这不仅能改善杯芳烃自身水溶性差的不足, 而且还可以改善其分子络合能力和模拟酶活力; (4) 杯芳烃的热稳定性及化学稳定性好, 可溶性虽较差, 但通过衍生化后, 某些衍生物具有很好的溶解性; (5) 杯芳烃能与离子和中性分子形成主-客体包结物, 这是集冠醚和环糊精两者之长; (6) 杯芳烃的合成较为简单, 可望获得较为价廉的产品, 事实上现在已有多种杯芳烃商品化。

基于杯芳烃上述的一些特点, 近 20 年来, 杯芳烃化学得到迅速发展, 到现在已有多本专著和多篇综述性文章报道杯芳烃在液膜传输、络合萃取、分子探针、分子器件、传感器、液晶、非线性光学等领域的应用潜力<sup>[1]</sup>。

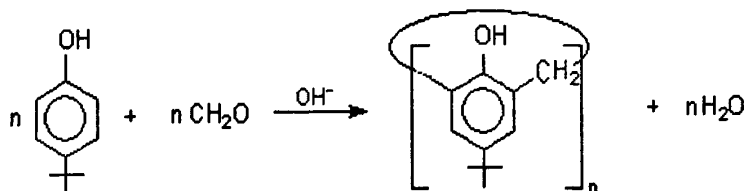
### 1.1.3 杯芳烃的合成与制备

设计和制备具有不同结构的主体化合物, 对于筛选优良的分子受体具有重要的意义。杯芳烃的合成主要有一步法和多步法, 而在得到杯芳烃的基本骨架后, 通过各种反应在其

边缘引入功能基团可以得到适合不同应用目的的衍生物。

### 1 一步合成法

Zinke 开创了杯芳烃的一步合成法,他率先采用对叔丁基苯酚与甲醛在碱性条件下直接缩合的方法制备了对叔丁基杯[4]芳烃。Gutsche 对 Zinke 的方法进行了改进,在碱性条件下通过一步反应分别选择性地制备了对叔丁基杯[4]芳烃<sup>[12]</sup>、对叔丁基杯[6]芳烃<sup>[13]</sup>和对叔丁基杯[8]芳烃<sup>[14]</sup>,经重结晶方法提纯后分别得到收率 50%、85%和 63%的产物。



尽管这三种杯芳烃的合成均在碱性条件下进行,但产物的类型显然取决于不同的碱和反应溶剂,由于 Gutsche 的贡献,制备这几种化合物的反应条件已经很明确。

表 1.1 对叔丁基杯[4]、[6]、[8]芳烃的制备条件

Table 1.1 The preparation conditions of p-tert-butyl-calix[4]arene, p-tert-butyl-calix[6]arene, p-tert-butyl-calix[8]arene

化合物	反应溶剂	碱 <sup>a</sup>	重结晶溶剂	产率%
1	二苯醚	NaOH (0.03 ~ 0.04)	甲苯	50
2	二甲苯	KOH (0.34)	氯仿-甲醇	85
3	二甲苯	NaOH (0.03)	氯仿	63

(<sup>a</sup>括号中为碱相当于所用对叔丁酚的摩尔比)

杯芳烃的这种合成方法是非常令人吃惊的,因为在反应中分别有 8、12 或 16 个新的化学键以严格定义的方式生成。这种多个反应底物作为起始,在特定条件下生成单一的反应,在其它高分子的制备中是很少见的。事实上,这类环状化合物比它们的线性异构体更容易得到。

尽管一步法对叔丁基杯[n]芳烃 (n=4, 6, 8) 的反应已经相对很清楚,对于其反应机理还存在许多问题,例如为什么反应条件的微小变化即可以得到不同的特定产物。现在一般认为杯[8]芳烃是动力学控制产物,它是通过一对羟甲基化的线型四聚体以半杯[8]芳烃形式缩聚而成<sup>[15]</sup>。杯[6]芳烃的形成与模板效应关系较大,无论采用钾、铷还是铯的氢氧化物,杯[6]芳烃都是产物的主要成分,特别是用氢氧化铷,可制得高收率的化合物,这可能

是由于杯[6]芳烃的孔穴与铷离子的直径相匹配的原因。采用较高的碱浓度有助于杯[6]芳烃的生成。杯[4]芳烃是热力学控制产物，它可以通过杯[8]芳烃或杯[6]芳烃作为起始物，在一定条件下经过芳环亚甲基键的断裂和重组而形成，其中杯[8]芳烃转化的速度大大超过杯[6]芳烃<sup>[16]</sup>。

在碱性条件下由对叔丁基酚一步制备杯芳烃中的另一个有趣现象是，得到的产物通常有偶数个苯酚单元组成，尽管奇数个环单元的组分如对叔丁基杯[5]<sup>[17]</sup>、杯[7]<sup>[18]</sup>芳烃也可以在某种条件下得到，但其产率相当低。其它对位取代苯酚也被用来采用与上面类似的方法制备杯芳烃，但产物的收率和选择性远比不上对叔丁基酚的结果。其中对金刚烷基苯酚给出了最高的产率和产物选择性，它专一的得到八聚体，产率为71%<sup>[19]</sup>。而其它如对苯基苯酚<sup>[20]</sup>和对 *n*-烷基苯酚<sup>[21]</sup>仅得到低收率(~10%)的六聚体和八聚体，而得不到四聚体。有趣的是，最简单的对取代苯酚如对甲基和对己基苯酚与甲醛直接反应并不生成常见的四聚、六聚或八聚体，而是分别得到产率22%和24%的七聚体<sup>[22]</sup>。这些不可预测的结果是由于各种化合物在溶剂中有不同的溶解度，使合成中可能有部分沉淀出来。而对位取代基团的体积，即其在合成中所起的立体阻碍作用显然也是一个不可忽视的因素。

## 2 多步合成法

在一步合成法中所制备的杯芳烃苯酚单元上拥有相同的取代基团，拥有不同取代基的苯酚经过多步反应可环化成杯芳烃。这种多步合成法最早由 Hayes 和 Hunter 所阐述，他们由对甲基苯酚为起始物，经过溴化、反复的羟甲基化和脱溴化得到线型四聚体，最后在高度稀释的条件下成环反应制备对甲基杯[4]芳烃 18<sup>[23]</sup>，反应达 10 步之多，如图 1.3。

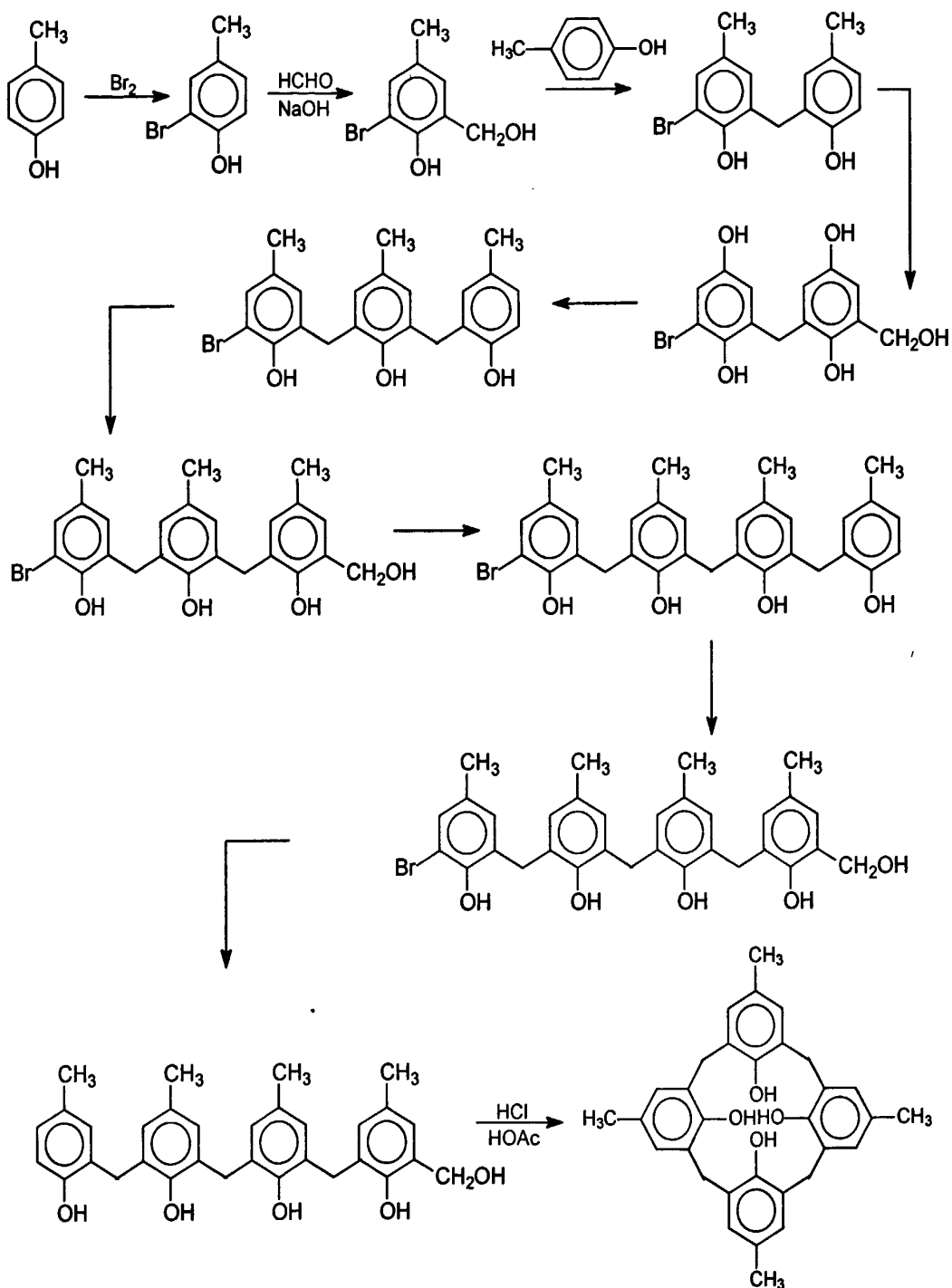


图 1.3 多步合成法制备甲氧基杯[4]芳烃  
Fig. 1.3 The preparation of p-methyl calix[4]arene

### 3 片段缩合法

德国化学家 Böhmer 对多步合成法进行了改进，即将杯芳烃的结构碎片以“3 + 1”或“2 + 2”的方式通过共价键结合成环，他将这种方法成为“片段缩合法”<sup>[24,25]</sup>。在 Gustche 的专著中将前面路线冗长的合成法称为非收敛性 (Non-convergent) 多步合成法，而 Böhmer

的方法称为收敛性 (Convergent) 多步合成法。片段合成法由于减小了反应路线的长度, 因此在某种程度上提高了目的产物的总效率。片段合成法与前面的多步合成法最大的区别在于, 前者为分子间关环反应, 而后者为分子内关环反应。

采用“3+1”<sup>[26-30]</sup>或“2+2”<sup>[31]</sup>的缩合原则, 均可以合成结构为 22 的杯[4]芳烃 (见图 1.4)。在分子设计时是选用“3+1”缩合还是“2+2”缩合, 完全取决于最终产物的结构; 在“2+2”缩合中要求苯酚对位的取代基  $R_1=R_2$  或者是  $R_3=R_4$ , 因为当取代基完全不同时“2+2”缩合会以统计学分布生成多种同分异构体产物。在这一反应过程中通常采用二氧六环作溶剂,  $TiCl_4$  作催化剂, 同时也可能对成环反应起到模板作用<sup>[32]</sup>, 如图 1.4。

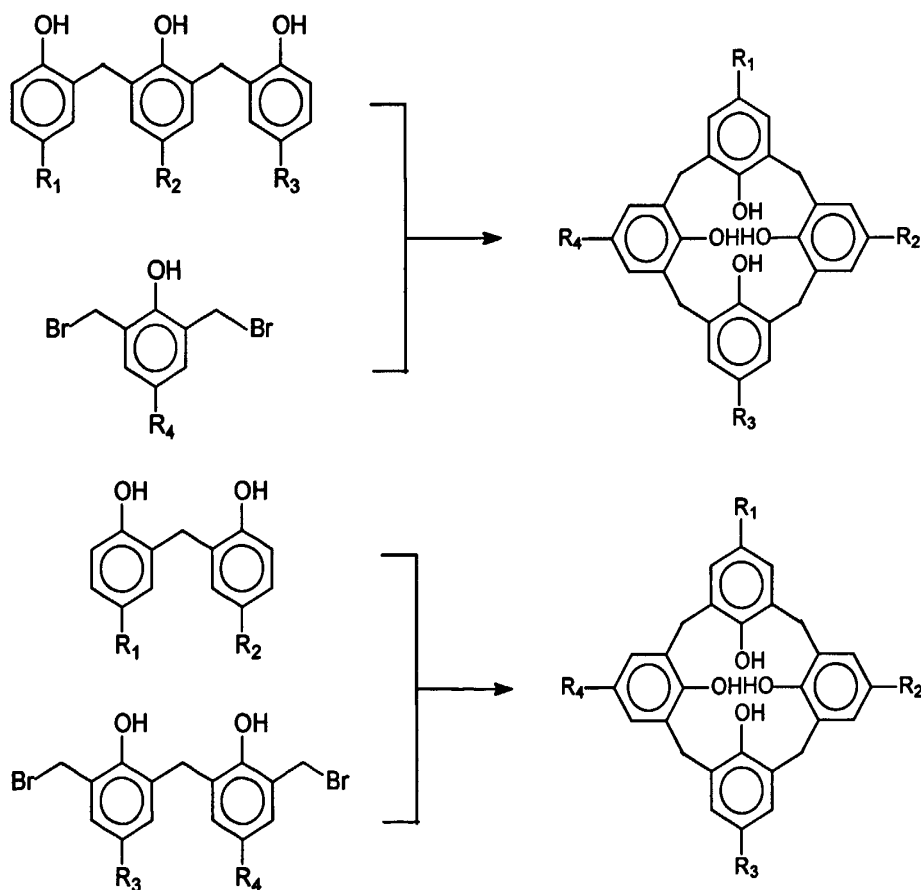


图 1.4 片段缩合法制备杯芳烃

Fig. 1.4 Combine segments to prepare calixarene

### 1.1.4 杯芳烃的构象

杯芳烃是一种构象不稳定的体系, 在溶液中往往是多种构象的混合物。同一杯芳烃或其衍生物的包结配位性能与构象有很大的关系, 因此如何确定杯芳烃的构象, 以及在杯芳烃的合成和衍生化反应中如何获得具有特定并稳定的构象, 对杯芳烃的化学性能及反应来

说都具有非常重要的意义<sup>[33]</sup>。

X-射线晶体结构分析的结构表明,对叔丁基杯[4]芳烃在固态时,以杯子的形状存在,它的4个羟基处于同一平面<sup>[34]</sup>。Gutsche等<sup>[35]</sup>将这种固态稳定构象称为“锥式(Cone)”构象,而杯[4]芳烃潜在存在其他三种构象分别被命名为“半锥式(Partial Cone)”、“1,3-交替式(1,3-alternate)”和“1,2-交替式(1,2-alternate)”构象,如图1.5。

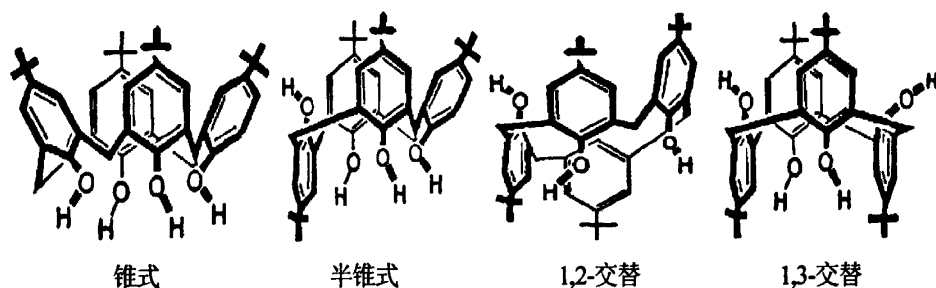


图1.5 取代杯[4]芳烃的构象

Fig. 1.5 Conformations of substituted calix[4]arenes

杯[6]芳烃可能存在8种构象,由于此体系的柔性增加,因此可能存在更多的其它构象。

### 1.1.5 杯芳烃的衍生化

苯酚杯芳烃的酚羟基自身就是一个官能化基团,它可以与多种试剂反应制备各种杯芳烃的衍生物。对杯芳烃最早的衍生化工作,是将酚羟基转化为乙酸酯,所得到的衍生物相对母体杯芳烃通常具有更低的熔点和更高的可溶性。通过对杯芳烃的酯化,还可以采用分步结晶法将杯芳烃混合物的各组分离出来。然而在超分子化学研究中,对杯芳烃进行修饰的最重要的一个目的是得到具有高选择性的受体分子或酶模型,例如对叔丁基杯[4]芳烃与烟酰氯在三乙胺催化、氯仿为溶剂时,一步反应可以制得相对苯酚基团被酯化的衍生物,其对银和汞离子表现了良好的选择性。当杯芳烃与氯代烃在氢化钠的存在下,四氢呋喃和二甲基甲酰胺混合溶剂中反应,可以得到醚式衍生物,Gutsche等按此方法分别制备了甲基、乙基、丙烯基和苄基醚衍生物。对叔丁基杯[8]芳烃与2,4-二硝基氯苯在吡啶中反应可以制备其2,4-二硝基苯醚衍生物,根据所用的原料比例可以分别得到三种衍生物<sup>[36]</sup>。

这些衍生物在萃取、分离提纯、催化、吸附和污染控制等方面有着广泛的应用,目前,对杯芳烃衍生物的研究有了更加深入,更为广泛的发展,由于可以通过不同方法得到大量的合成产物,其性质及其在实际中的应用还在进一步的探索中,但是可以预言,杯芳烃衍生物会有很好的应用前景。

### 1.1.6 杯芳烃的分子识别和离子识别

杯芳烃实质上是一种特殊的环番 (Metacyclophane), 从上面可以看到这类大环化合物具有结构灵活多变 (尤其是构象变化)、易于修饰的特点。在环的上缘和下缘引入适当的功能基团所得到的主体, 能借助于氢键、静电作用、范德华力、疏水作用、阳离子- $\pi$  作用、 $\pi$ - $\pi$  堆积作用及诱导契合等非共价键协同作用来识别客体分子, 从而实现配位、催化和能量转换等特殊功能。在杯芳烃上下缘引入各种基团的功能化杯芳烃, 可以构成以杯环为骨架的带有亲脂性、亲水性和离子载体的受体, 能与不同大小、不同性质的客体分子相匹配, 如与有机分子、阳离子以及阴离子形成主-客体或超分子配合物。识别配位作用取决于杯环大小、构象及环上取代基的性质, 且由于杯环的柔韧性, 而具有特别良好的诱导契合能力<sup>[37]</sup>。

### 1.1.7 杯芳烃衍生物的包结作用

“包结作用”是主体与客体通过分子间相互作用, 使客体部分或全部嵌入主体内部的现象, 它扩展了“配位作用”的概念, 不仅包括主体分子与金属或金属离子的相互作用, 而且包括和所有类型底物 (如有机、无机或生物的阳离子, 阴离子和中性分子) 的相互作用。1986年 Mylius 在研究氢醌与若干挥发性物质之间的相互作用时首次发现了包结作用, 并推测挥发性物质分子嵌入到氢醌晶格间隙中, 几年后这一推测被X射线衍射结果所证实。他首次将这一类型化合物称为“包结物”(inclusion compounds)、“加合物”(adducts)和“笼状物”(clathrates)等。目前有关冠醚、环糊精的包结作用都有文献综述, 而有关杯芳烃的包结作用的研究也异常活跃。杯芳烃是由亚甲基连接苯酚单元构成的大环受体, 在杯芳烃的杯状结构底部紧密而有规律的排列着  $n$  个酚羟基, 而杯状结构的上部具有疏水性的空穴。前者能螯合和输送阳离子, 后者则能与中性分子形成包结物。由于杯芳烃这种独特的结构, 离子和中性分子均可作为其形成包结物的客体。杯芳烃的包结作用取决于杯环的大小、构象及环上取代基的性质, 且由于杯环的柔韧性而具有特别良好的诱导适应能力<sup>[38-42]</sup>。

## 1.2 液晶简介

### 1.2.1 物质的液晶态

液晶 (Liquid Crystals) 是介于各向同性的液体和完全有序的晶体之间的一种取向有序的流体, 它既有液体的流动性, 又有晶体的双折射等各向异性的特征。物质在自然界中通



常以固态、液态、气态的形式存在，在外界条件发生变化时，大多数物质直接由一种相态转变到另一种相态。但有的物质结晶受热熔融或被部分溶剂溶解后，虽然失去固体物质的刚性，而获得液态物质的流动性，却仍然部分的保存着晶态物质的有序排列，从而在物理性质上呈现各向异性，形成一种兼有晶体和液体性质的过渡状态，这种中间状态称为液晶态，处于这种状态的物质称为液晶<sup>[43]</sup>。液晶是处于液体状态的物质，因此，构成液晶的分子的质量中心可以作长程移动，使物质保留一般流体的一些特征。但处于液晶态的分子都倾向于沿同一方向排列，但在较大范围内分子的排列取向可以是不同的。以长棒分子为例，图 1.6 给出了有序性液晶处于液体和晶体之间的液晶分子排列示意图。

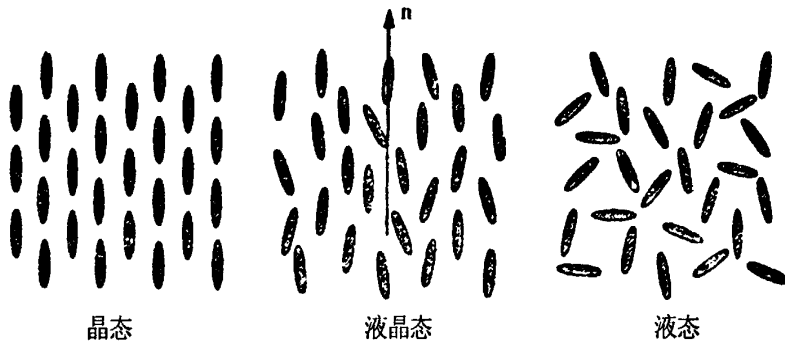


图 1.6 晶态、液晶态与液态分子的排列示意图

Fig. 1.6 The arrangement of crystal, liquid crystal and liquid molecules

有序参数  $S$  是一个非常重要的物理量，它表征液晶物理性质各向异性的程度，直接影响液晶的物理性质诸如弹性参数、粘滞系数、介电各向异性、双折射值的大小。 $S$  是温度的函数，随着温度的上升而下降，它偏离晶态更远而离各向同性态更近。有序参数  $S$  与温度关系如图 1.7 所示：

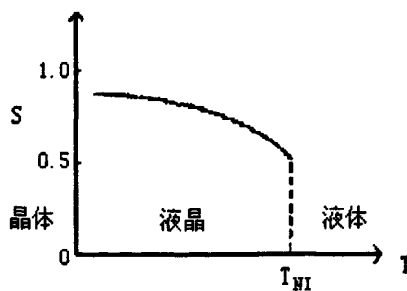


图 1.7 液晶的有序参数  $S$  与温度的关系

Fig. 1.7 The relationship between order parameter and temperature

当温度达到  $T_{NI}$ （液晶相消失的温度，即清亮点温度）时， $S$  突然降至零，取向有序的液晶态消失进行取向无序的各向同性相。总之，液晶就是液体和晶态之间一种中间态，液晶中分子具有一维或二维远程有序，即介于理想的液体和晶体之间，它在相变时有确定的

焓变 ( $\Delta H$ ) 和熵变 ( $\Delta S$ )。

将液晶分子连接成大分子, 或将它们连接到一个聚合物骨架上, 并且仍设法保持其液晶特征, 这就是液晶高分子<sup>[44,45]</sup>。液晶高分子是指能在一定条件下以液晶态存在的高分子, 与其它高分子相比, 它具有低分子液晶的取向有序性和位置有序性; 与小分子液晶化合物相比, 它具有高分子量和高分子化合物的易加工等优点。高分子量和液晶相取向有序的有机结合赋予了液晶高分子以鲜明的个性和特色, 因此研究液晶高分子, 不仅可以开发新的高性能材料, 还能促进分子工程学、合成化学、高分子物理学、高分子加工学以及高分子应用技术的发展。

## 1.2.2 液晶的发展简史

F.Reinitzer<sup>[46]</sup>在 1888 年首先观察到液晶现象。他在测定有机物熔点时, 发现某些有机物熔化后会经历一个不透明的浑浊液态阶段, 继续加热, 才成为透明的各向同性液态。翌年, O.Lehmann<sup>[47]</sup>亦观察到同样现象, 并发现呈浑浊状液体的中间相具有和晶体相似的性质, 故称为液晶。随着研究工作的深入, 开展的液晶理论工作, 如 G.Friedel<sup>[48]</sup>确立了液晶的定义及分类, O.Wiener<sup>[49]</sup>等发展了液晶的双折射理论, E.Bose<sup>[50]</sup>提出了液晶的相态理论。有关液晶的 X 射线结构分析, 液晶弹性和粘度性质、分子间作用力研究, 光散射、胆甾相旋光理论也都有相当进展。V.Grandjean<sup>[51]</sup>等还研究了液晶分子取向机理及其结构。

在 1922 ~ 1933 年间, W.Kast<sup>[52]</sup>, G.Friedel, C.W.Oseen<sup>[53]</sup>等创立了液晶连续体理论, 研究了外场对液晶的影响, 测量了液晶的电导率, 并开展了化学合成和物理实验研究工作。他们提出的液晶态物质有序参数、取向有序等概念, 大大促进了以后的液晶研究工作。

在 1933 ~ 1945 年期间, W.Kast<sup>[54]</sup>等首次测量了液晶的介电常数, D.Vorländer<sup>[55]</sup>研究了同系列液晶态物质热力学性质变化的一般规律。但是由于液晶在工业技术领域中尚未得到应用, 并且因为以量子力学为基础的固体物理在这一期间发展迅速, 特别是在半导体研究方面取得很大成就, 致使许多研究人员被吸引到半导体方面的研究工作中去。

第一次国际液晶会议于 1965 年召开。同年在美国化学会召开的胶体和表面化学的讨论会上, 专门发表了许多关于液晶的论文, 于是液晶的研究又重新崭露头角。特别是 M.Schadt 和 M.Helfrich<sup>[56]</sup>发现了液晶的扭曲电光效应与集成电路相匹配, 使液晶工业体系奠定了基础, 同时亦促进了液晶的基础理论研究。

液晶科学获得了许多重要的发展, 研究领域遍及物理、化学、电子学、生物学各个学科<sup>[57]</sup>, 如:

液晶光学——研究液晶的光学特性、非线性光学性质、光的偏振、圆偏光二向色性、旋光性、液晶电光效应、光阀、激光信息传输等；

分子物理学——研究液晶的相转变理论。液晶电流体效应、弹性理论、液晶的介电、介磁、压电、超声等效应；

液晶化学——研究液晶分子的结构和性质的关系，新型液晶材料的合成，表面取向剂的结构和功能，高分子液晶及其应用，液晶色谱学，液晶热谱学，液晶光谱学，表面化学，定向化学反应，燃料化工，液晶态分离膜，润滑化学以及宾-主效应中染料分子的结构等；

生物液晶——研究生命过程（新陈代谢、发育），组织，疾病，衰老过程中液晶态变化；生物膜结构和功能，生物体能量，信息传递过程，光合作用等与液晶结构和行为之间的关系；

液晶分子光谱——研究液晶的拉曼光谱、核磁共振谱、电子自旋共振谱、中子衍射、穆斯堡尔谱等。

### 1.2.3 液晶的分类

液晶的分类可按不同的方式<sup>[43,58]</sup>：

(1) 按照液晶物质的分子量大小，可以分为小分子液晶和高分子液晶。当然，高分子与小分子也没有十分确切的数值界限。按分子量大小的次序为：小分子、齐聚物、低分子量聚合物和高分子。

(2) 根据形成液晶的条件，可以将液晶分成热致液晶（thermotropic liquid crystal）和溶致液晶（lyotropic liquid crystal）。通过加热方法达到液晶态的称为热致液晶，而通过加入溶剂的方法达到液晶态的称为溶致液晶。

(3) 按照液晶的形态分类，液晶的形态也称为液晶相。热致液晶通常可以分为向列型、胆甾型和近晶型三种类型。

#### ① 向列相（nematic）液晶

向列相液晶的分子呈棒状，分子的长径比大于 4，分子质心没有长程有序性，其长轴互相平行，但不排列成层，如图 1.8 (a) 所示。分子能上下、左右、前后滑动，只在分子长轴方向上保持相互平行或近于平行，分子间短程相互作用微弱，向列相液晶分子的排列和运动比较自由，对外力相当敏感，是目前液晶显示器的主要材料。

#### ② 近晶相（smectic）液晶

近晶相液晶是由棒状或条状的分子组成，分子排列成层，层内分子长轴相互平行或接

近于平行，其方向可以垂直于表面，或与层面成倾斜排列，层的厚度等于分子的长度，如图 1.8 (b) 所示。分子排列整齐，具有二维有序，分子质心位置在层内无序，可以自由平移，各层之间的距离可以变动，分子可以前后、左右滑动，但不能上下层之间移动。近晶相有序性相对较高，经常出现在液晶相的低温区，粘度较大。目前已经发现八种近晶相 ( $S_A \sim S_H$ ) 和三种扭转的近晶相 ( $S_C^*$ 、 $S_P^*$ 、 $S_H^*$ )，最近还发现 S1 相。近晶相液晶分子的排列和运动受到的约束较大，对外界条件的相应不大灵敏，其应用尚处于深入研究之中。

### ③ 胆甾相 (cholesteric) 液晶

胆甾相液晶名称的由来，是因为首先在胆甾醇的衍生物中观察到这种液晶相。研究发现，胆甾相液晶分子呈扁平状且排列成层，层内分子相互平行，分子长轴平行于层平面，不同层的分子长轴方向稍有变化。相邻两层分子，其长轴彼此有以轻微的扭角，多层分子的排列方向逐渐扭转成螺旋线，形成一个沿层的法线方向排列成螺旋状结构，如图 1.8 (c) 所示。当不同层的分子长轴排列沿螺旋方向经历  $360^\circ$  的变化后，又回到初始取向，这个周期性的层间距称为胆甾相液晶的螺距。胆甾相液晶实际上是向列相液晶的一种畸变状态，因为胆甾相层内的分子长轴彼此也是平行取向，仅仅是从这一层到另一层时的均一择优取向旋转一个固定角度，层层叠起来，就形成螺旋排列的结构，所以在胆甾相中加入消旋向列相液晶，能将胆甾相转变为向列相；反之，在向列相液晶中加入旋光性物质，会形成胆甾相。电场、磁场亦可使胆甾相液晶变为向列相液晶。

### ④ 柱状相 (discotic) 液晶

柱状相液晶是 Chandrasekhar 等人于 1977 年才发现的。组成柱状相液晶的分子通常具有盘子一样的形状，因此这类液晶又称为盘状液晶。盘状分子的中心通常具有苯环或其它芳香环结构，周围又有一些“尾巴”。这些“盘子”一个一个的重叠起来，于是形成了圆柱状的分子聚集体，组成了一种新的液晶相，如图 1.8 (d)。

(4) 按照液晶物质的化学组成进行分类。其中小分子液晶主要包括：非环、脂环、芳环、杂环、有机金属、胆甾类及有机酸盐等棒状结构化合物。而高分子液晶中，天然高分子液晶主要有纤维素、多肽及蛋白质、核酸等生物大分子；典型的液晶态合成高分子包括：芳香族聚酰胺、芳香族聚酯、聚甲基丙烯酸类衍生物、有机硅衍生物等。

(5) 根据液晶高分子结构特征进行分类。绝大多数液晶分子呈棒状结构，但近年来“盘状”、“碗状”、“燕尾状”等新型液晶分子结构相继出现。对于液晶高分子，根据液晶基元在高分子链中的相对位置和连接次序，将其分成主链型、侧链型和复合型液晶高分子。

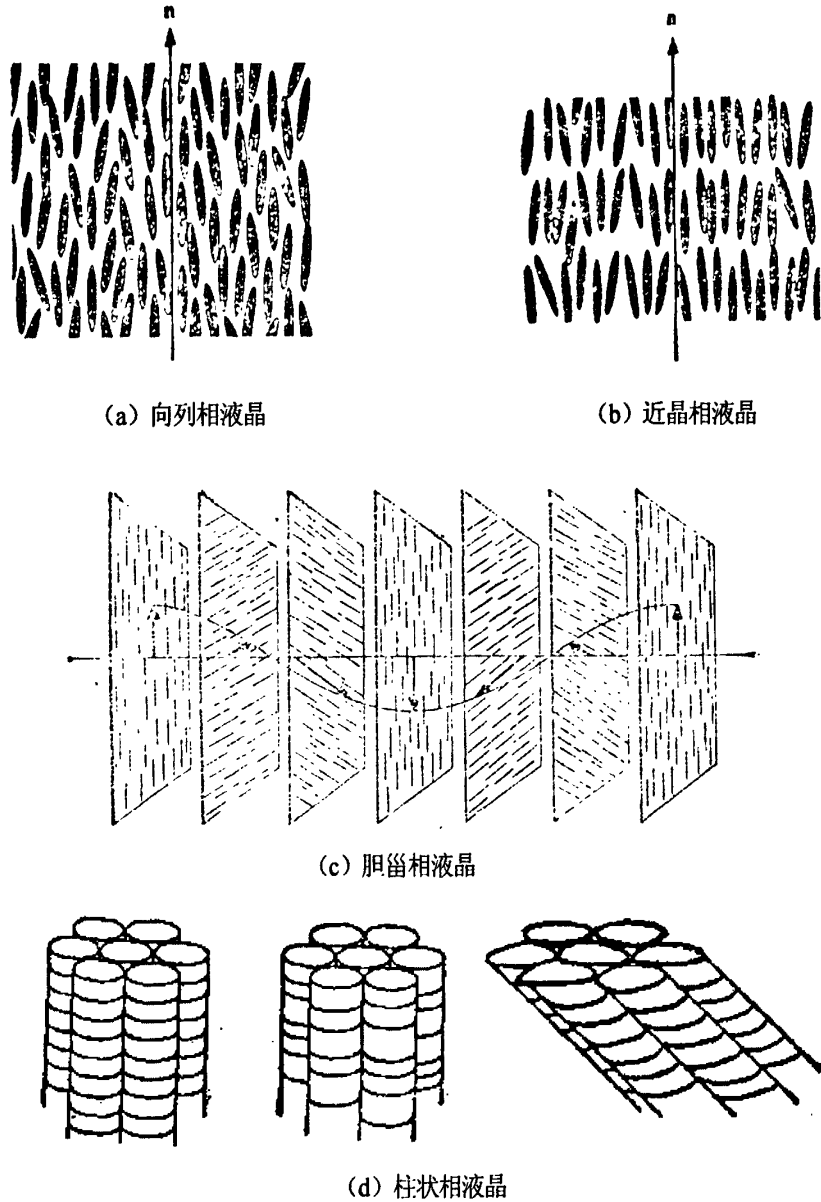


图 1.8 不同类型的液晶态分子排列示意图  
 Fig. 1.8 Molecular arrangement of the different liquid crystal phase

### 1.2.4 液晶的分子结构

任何物质的外在性质都与其内在特征相联系，液晶材料也不例外。液晶分子的结构特点决定了形成液晶态的难易和液晶相的结构。研究证明，分子的刚性、线型、反式构象、液晶分子中所含偶极矩的大小和方向、分子的极化各向异性和共轭作用等因素，都明显地影响液晶性质。

研究发现液晶类物质具有其特有的分子结构。一般认为要呈现液晶相，该化合物的分子结构必须满足下述要求<sup>[43]</sup>：

- (1) 液晶分子的几何形状应是各向相异的, 分子的长径比 ( $L/D$ ) 必须大于 4。
- (2) 液晶分子长轴应不易弯曲, 要有一定的刚性。因而常在分子的中央部分引进双键或三键, 形成共轭体系, 以得到刚性的线型结构或者使分子保持反式构型, 以获得线状结构。
- (3) 分子末端含有极性 or 可极化的基团。通过分子间电性力, 色散力的作用, 使分子保持取向有序。

由此可见, 分子几何形状是形成液晶的必要条件。为使液晶分子长度比宽度大许多倍, 成为棒状分子, 合成时总是采用 1,4-对位取代结构的化合物。

片状分子不利于液晶态的形成, 目前报道只有少数的化合物能形成单变液晶。但是如果扩大中心部分成为刚性盘状或椭圆状核心, 再同与之相适应的柔软侧链匹配, 也可使其紧密堆叠起来形成新的盘状液晶。

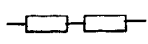
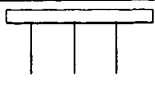
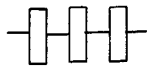
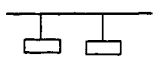

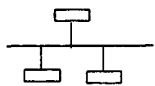
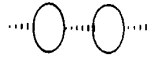
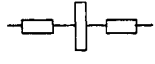
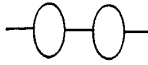
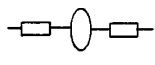
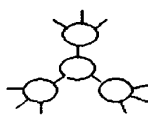
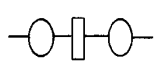
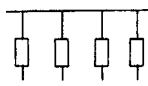
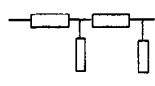
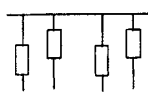
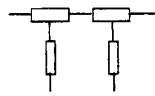
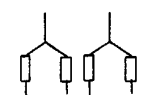
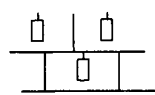
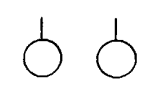
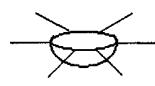
### 1.2.5 高分子液晶

高分子液晶是具有类似于低分子液晶有序结构的一类聚合物, 它们在熔融状态或溶液中呈现出液晶所特有的流动性和各向异性。某些高分子液晶在特定的溶剂中显示出生物组织的功能。这就为人工合成生物膜并使之具有生物活性提供了可能性。从芳香聚酰胺和聚酯的向列相溶液获得了超高模量、超高强度、热稳定性高和力学性能好的合成纤维, 更引起人们对高分子化合物液晶态结构的巨大兴趣。从液晶态聚合物得到的复合材料已经应用于飞机、火箭等尖端技术领域。

聚合物的液晶态与分子链的结构和组成有关。在聚合物科学中把由大量相同单体重复连结组成的聚合物称为均聚物, 把由不同单体连结组成的聚合物称为共聚物。如果聚合物分子主链或侧链中含有可形成液晶的单体时, 则聚合物一般也可以显示出液晶相的特点。

液晶高分子通常在分子结构中具有刚性部分, 即“液晶基元”。从外型上看, 刚性部分通常呈现近似长棒状或盘碟状, 这是液晶分子在液态下维持有序排列所必需的结构因素。在液晶高分子中这些刚性部分被柔性链以各种方式连接在一起, 从而构成不同结构类型的液晶高分子。如果液晶基元处在高分子主链上, 即为主链型液晶高分子; 如果液晶基元是通过柔性间隔基与主链相连, 则成为侧链型液晶高分子; 如果主链和侧链上都有液晶基元, 则为复合型液晶高分子。表 1.2 中列出了几种典型的液晶高分子结构类型。

表 1.2 液晶高分子分类表  
Table 1.2 The types of liquid crystalline polymers

结构形式	名称	结构形式	名称
	纵向型 (longitudinal)		反梳型 (inverse comb)
	垂直型 (orthogonal)		平行型 (parallel)
	星型 (star)		双平行型 (biparallel)
	软盘型 (soft disc)		混合型 (mixed)
	硬盘型 (rigid disc)		混合型 (mixed)
	多盘型 (multiple disc)		混合型 (mixed)
	单梳型 (one comb)		结合型 (double)
	栅状梳型 (palisade comb)		结合型 (double)
	多重梳型 (multiple comb)		网型 (network)
	盘梳型 (disc comb)		二次曲线型 (conic)

### 1.3 本论文的特色及意义

液晶在化学工业和电子工业中已经得到了广泛的应用，近年来，传统棒状结构的液晶化合物已经被大量合成，具有新型结构的液晶化合物也相继出现，而具有液晶性能的杯芳烃衍生物并不多见。作为第三代超分子母体，杯芳烃因其特殊的碗状结构和易于通过母体杯芳烃合成具有各种特性的杯芳烃衍生物而得到广泛应用，而杯芳烃特殊的结构决定它可以作为合成液晶材料的母体。

本文拟合成对叔丁基杯[6]芳烃，去叔丁基杯[6]芳烃，对甲氧基杯[6]芳烃；在此基础上，分别修饰上述物质的羟基一端，得到若干系列未见报道的衍生物。

基于上述目的，开始了对杯芳烃及其衍生物的研究。本论文主要研究选择合适结构的

基元修饰杯芳烃的羟基一端,使其获得液晶性能。并对其结构与性能进行测试及分析。

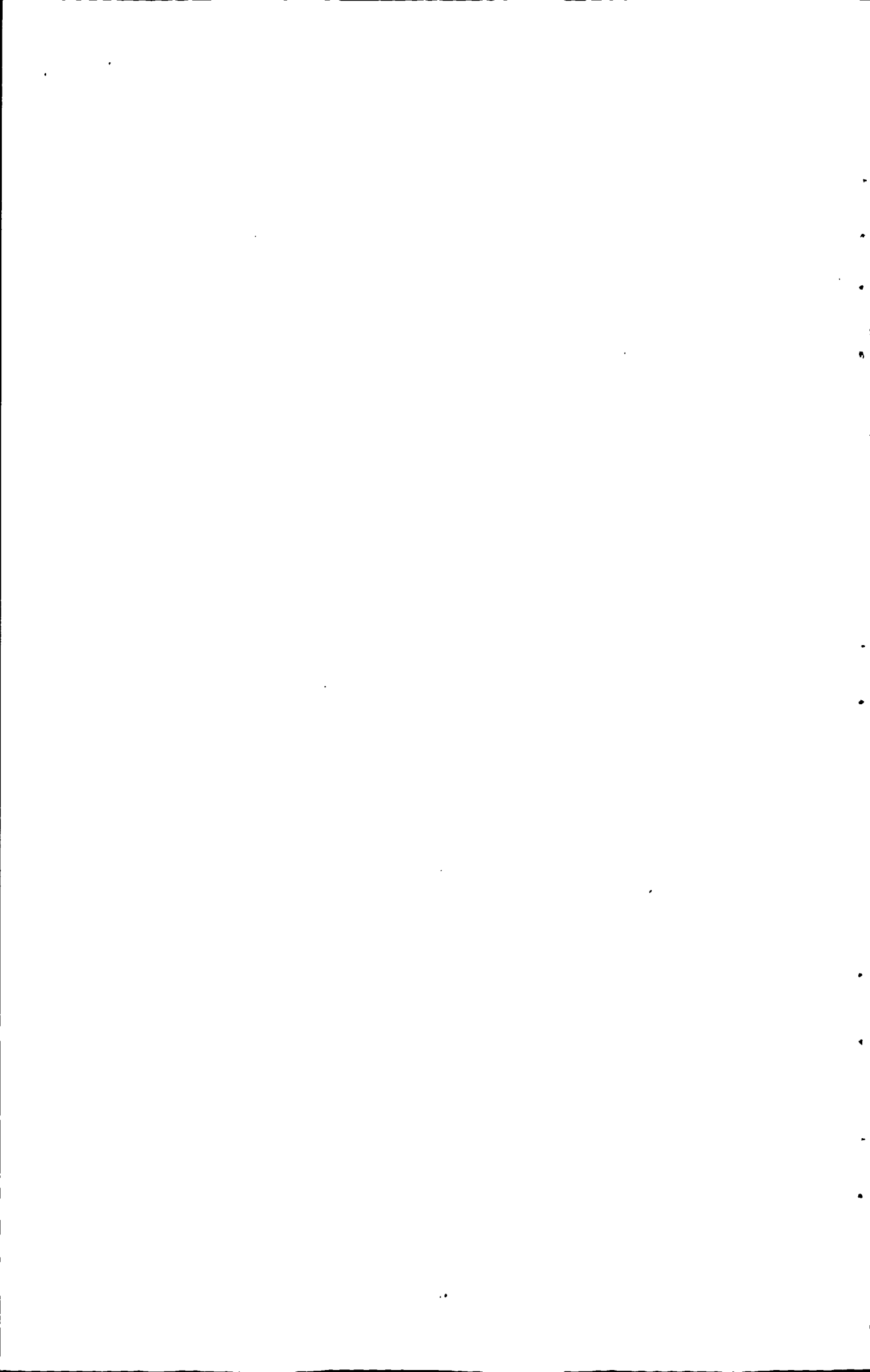
本论文的特色如下:

(1) 合成对叔丁基杯[6]芳烃,去叔丁基杯[6]芳烃,对甲氧基杯[6]芳烃,并进一步摸索了反应的最佳条件。

(2) 选择合适的基团,修饰杯芳烃羟基一端,使其成为具备良好的液晶性能的杯[6]芳烃衍生物。依据液晶化合物的一般特征,首先考虑在杯[6]芳烃上缘引进液晶基元,根据该构思,分别在杯芳烃的上缘引进了一系列的三种基元,包括丁二酸胆甾醇单酯,己二酸胆甾醇单酯,癸二酸胆甾醇单酯,并对合成结果进行了表征与讨论。其次根据液晶化合物结构的特点,考虑引进长的柔性基团,以使杯芳烃获得液晶性能,根据该构思,分别在杯芳烃上缘引进了一系列的六种含有柔性基团的化合物,包括十一烯酰氧基苯甲酸,十二烷基酰氧基苯甲酸,十四烷基酰氧基苯甲酸,十六烷基酰氧基苯甲酸,十八烷基酰氧基苯甲酸。并分析了合成结果,对其进行了测试与表征。

具有液晶性能的杯芳烃衍生物,不仅属于具有新型结构的液晶化合物,一定程度上丰富了液晶化合物的结构;它的合成,也丰富了杯芳烃衍生物的种类,拓展了杯芳烃的应用范围和性能。





## 第2章 杯芳烃的合成

### 2.1 实验部分

#### 2.1.1 主要试剂及理化性质

##### (1) 对叔丁基苯酚

英文名: p-tert-Butylphenol

分子式:  $C_{10}H_{14}O$

分子量: 150.22

规格: 化学纯

理化性质: 白色针状结晶, 熔点  $97 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在空气中易被氧化而呈浅红色。

产地: 上海国药集团化学试剂有限公司

##### (2) 对羟基苯甲醚

英文名: p-Hydroxyanisole

分子式:  $C_7H_8O_2$

分子量: 124.14

规格: 化学纯

理化性质: 白色或无色结晶, 溶于醇、醚、苯。熔点  $54 \sim 57\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在空气中易被氧化而呈浅红色。

产地: 中国医药集团上海化学试剂公司

##### (3) 甲醛

英文名: Formaldehyde

分子式: HCHO

分子量: 30.03

规格: 分析纯

理化性质: 无色液体, 有特殊气味。甲醛溶液中甲醛含量为 37%。

产地: 丹东市胜利化工厂

##### (4) 二甲苯

英文名: Xylene

分子式:  $C_8H_{10}$

分子量: 106.17

规格: 分析纯

理化性质: 无色透明液体, 使异构二甲苯和乙基得混合物, 不溶于水, 溶于醇、醚及三氯甲烷等有机溶剂。

产地: 沈阳新兴试剂厂

#### (5) 氢氧化钾

英文名: Potassium hydroxide

分子式: KOH

分子量: 56.11

规格: 分析纯

理化性质: 白色半透明斜方晶体, 有片状、块状、条状或粒状。极易从空气中吸湿而潮解, 吸收二氧化碳而逐渐生成碳酸钾, 易溶于水、醇和甘油, 不溶于乙醚及液氨, 水溶液呈强碱性。比重 2.044, 熔点  $360.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点  $1320\sim 1324\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

产地: 沈阳力诚试剂厂

#### (6) 无水硫酸镁

英文名: Magnesium sulfate anhydrous

分子式:  $MgSO_4$

分子量: 120.37

规格: 分析纯

理化性质: 白色颗粒, 易溶于水。

产地: 天津市化学试剂六厂二分厂

#### (7) 盐酸

英文名: Hydrochloric acid

分子式: HCl

分子量: 35.46

规格: 分析纯

理化性质: 无色液体, 有刺激性气味, 恒沸点  $108.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 相对密度 1.096。

产地: 沈阳市试剂四厂

## (8) 丙酮

英文名: Dimethyl ketone

分子式:  $C_3H_6O$

分子量: 58.08

规格: 化学纯

理化性质: 无色液体。熔点 $-95.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点 $56.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 比重0.7899, 折射率1.3588, 闪点 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 自燃点 $538\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与水、甲醇、乙醇、氯仿、乙醚、吡啶等混溶。

产地: 沈阳新西试剂厂

## (9) 三氯甲烷

英文名: Chloroform

分子式:  $CHCl_3$

分子量: 119.38

规格: 分析纯

理化性质: 无色透明液体, 味微甜, 遇光易分解。沸点 $61.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 凝固点 $-63.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 比重1.485, 折射率1.4476。与乙醇、乙醚、苯混溶, 微溶于水。

产地: 沈阳新西试剂厂

## (10) 甲苯

英文名: Toluene

分子式:  $C_7H_8$

分子量: 92.14

规格: 分析纯

理化性质: 无色透明液体, 易燃, 有折光性, 有苯臭。熔点 $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点 $110.63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。比重0.8669, 折射率1.496。极微溶于水, 能与乙醇、氯仿、乙醚、丙酮、二硫化碳及冰醋酸混溶。

产地: 沈阳试剂一厂

## (11) 甲醇

英文名: Methanol

分子式:  $CH_3OH$

分子量: 32.04

规格: 分析纯

理化性质：无色透明液体，能与水、乙醇、乙醚及其他有机溶剂相混溶，其蒸气与空气能形成爆炸性混合物，燃烧时生成蓝色火焰，有毒，一级易燃品，闪点 12.2 °C，沸点 64.70 °C，凝固点 -97.68 °C，比重 0.9760。

产地：沈阳新西试剂厂

(12) 无水三氯化铝

英文名：Aluminium chloride anhydrous

分子式：AlCl<sub>3</sub>

分子量：133.34

规格：分析纯

理化性质：无色或白色而微带浅红色的结晶状粉末，有强盐酸气味，易潮解，在湿空气中发烟，溶于水、乙醚、三氯甲烷、二硫化碳和四氯化碳等有机溶剂，热至 180 °C 升华，有腐蚀性，能引起烧伤。

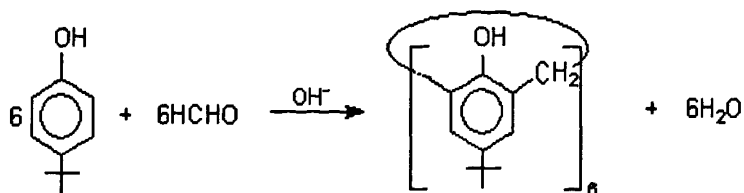
产地：天津市福晨化学试剂厂

## 2.1.2 测试方法及仪器

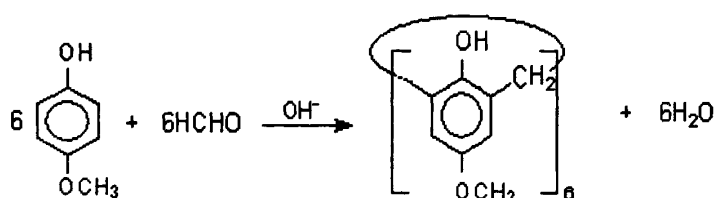
- (1) 红外光谱仪 (FT-IR)：美国 PE 公司的 Spectrum One 红外光谱仪，固体样品采用 KBr 压片，液体样品采用 NaCl 单晶片涂膜。
- (2) 差示扫描量热仪 (DSC)：德国 Netzsch 公司的 DSC 204 差示扫描量热仪，升降温速度 10 °C/min，N<sub>2</sub> 为保护气。
- (3) 偏光显微镜 (POM)：Leica DMRX 型偏光显微镜，带有 Linkam Thmse 600 热台，可拍摄。
- (4) 熔点测定仪：沈阳市玻璃仪器厂生产的 X<sub>4</sub> 型熔点测定仪，升温速度 10 °C/min。
- (5) 热失重分析仪 (TGA)：美国 Perkin-Elmer 公司的 TGA-7 热失重分析仪，升温速度 20 °C/min，测试温度范围 0 ~ 600 °C。
- (6) 核磁共振仪 (<sup>1</sup>H-NMR)：瑞士 BRUKER 公司的 ARX 300 核磁共振仪，以 TMS 为内标，CDCl<sub>3</sub> 为溶剂。
- (7) Model 341 旋光仪：采用 PerkinElmer Model 341 比旋光度测定仪 (Polarimeter)。

## 2.2 合成路线

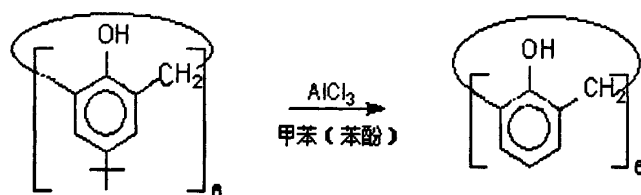
### 2.2.1 对叔丁基杯[6]芳烃



### 2.2.2 对甲氧基杯[6]芳烃



### 2.2.3 去叔丁基杯[6]芳烃



## 2.3 实验步骤

### 2.3.1 对叔丁基杯[6]芳烃的合成

在安装有油水分离器、冷凝管、温度计和氮气保护装置的 250 mL 三口瓶中，加入 20.0 g (0.13 mol) 对叔丁基苯酚、3.0 g (0.05 mol) 氢氧化钾和 30 mL 甲醛，常温搅拌 15 min。通入氮气，升温至 80~90 °C 保持微回流状态，搅拌 2 h。加入预热至 90 °C 的二甲苯，升温回流，在 96 °C 分出水后，温度逐渐上升到 140 °C，开始有白色沉淀生成，继续回流 3 h。冷却过滤，用二甲苯洗涤沉淀，干燥得白色粉末状粗产品。

研碎粗产品，用 120 mL 氯仿溶解，加入 40 mL 稀盐酸溶液，搅拌 30 min。转入分液漏斗，静止分层。分出氯仿层，剩余溶液再用 15 mL 氯仿处理，合并氯仿层。所得溶液再

用水洗涤, 用无水硫酸镁干燥过夜。

过滤除去硫酸镁, 得到白色透明溶液, 浓缩氯仿溶液至 100 mL, 加入 100 mL 预热到 50 °C 的丙酮至沸腾的氯仿中, 冷却过滤, 干燥得到白色粉末状固体 17.2 g, 产率 80.4%, 熔点为 379 °C。

### 2.3.2 去叔丁基杯[6]芳烃的合成

10.5 g (0.01 mol) 对叔丁基杯[6]芳烃, 6.2 g (0.07 mol) 苯酚, 11.7 g (0.09 mol) 无水三氯化铝和 125 mL 无水甲苯加入 250 mL 三口瓶中, 氮气保护下充分搅拌 6 h, 升温至 60 °C 反应 5 h, 冷却。向体系中加入 100 mL 冰水, 体系猝冷使三氯化铝水解, 得白色糊状物, 转入分液漏斗, 静置分层。分出有机层并用水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥过夜。过滤除去硫酸镁, 浓缩甲苯, 在残渣中加入 60 mL 甲醇, 静置、过滤得白色粗产品。氯仿溶解后加入同体积的甲醇使沉淀析出, 过滤得白色产品 3.2 g。产率 50.6%, 熔点为 386 °C。

### 2.3.3 对甲氧基杯[6]芳烃的合成

在安装有油水分离器、冷凝管、温度计、和氮气保护装置的 250 mL 三口瓶中, 先通入氮气赶出体系中的氧气, 在保持氮气环境持续通入的状态下, 加入 8.2 g (0.07 mol) 对羟基苯甲醚, 1.5 g (0.03 mol) 氢氧化钾和 15 mL、37% 的甲醛溶液, 常温搅拌 15 min。升温至 90 °C 保持微回流状态, 搅拌 3 h。加入 100 mL 预热的二甲苯, 升温回流, 在 100 °C 分出水后, 温度开始上升, 有黄色不溶物生成, 当升温至 130 °C, 停止加热, 稍微冷却后用玻璃棒将沉淀弄碎, 再继续升温回流 4 h, 冷却过滤, 用二甲苯洗涤沉淀, 干燥得砖红色粉末状粗产品。

将粗产品研碎, 用 300 mL 氯仿溶解, 加入 40 mL 稀盐酸溶液, 搅拌 30 min。转入分液漏斗, 静置分层。分出氯仿层, 剩余溶液再用 30 mL 氯仿处理, 合并氯仿层。所得溶液用水洗涤, 后用无水硫酸镁干燥。

过滤除去硫酸镁, 得到淡黄色透明溶液, 蒸出氯仿使溶液浓缩至 50 mL, 加入 50 mL 丙酮至沸腾氯仿中, 冷却过滤, 干燥得到棕红色粉末状固体 1.8 g, 产率 16.9%, 熔点为 368 °C。

## 2.4 结果分析

### 2.4.1 对叔丁基杯[6]芳烃的合成结果与表征

对叔丁基杯[6]芳烃是杯芳烃的一种基本原料,而杯芳烃由于其环腔大小可调,可进行多种化学修饰等特点,从而有模拟酶催化、传输、分离与富集等方面具有广阔的应用前景,目前大多数杯[6]芳烃的衍生物都是从对叔丁基杯[6]芳烃出发经过适当步骤进行合成的,因而能够以高产率得到对叔丁基杯[6]芳烃具有重要意义。

经过多年的摸索与研究, Gutsche 等人将对叔丁基杯[6]芳烃的产率提高到 80%以上,但实验方法不易掌握、不易重复,而且得到的粗产品中往往含有一定数量的对叔丁基杯[8]芳烃、对叔丁基杯[4]芳烃等副产品,因而在重结晶纯化以后导致对叔丁基杯[6]芳烃的产率低。本文以 Gutsche<sup>[59-61]</sup>等人的方法为基础,在实验中寻找合适的反应条件,经过多次的实验与摸索,找到了较好的反应条件,从而提高了对叔丁基杯[6]芳烃的产率。具体如下:

反应条件的改进:由于二甲苯由室温加热到沸腾很困难,故将加入的二甲苯改为经预热近沸腾的,从而大大提高除水速度,减少副产物的生成,提高了产率。

在原基础上加大氮气通入的速度,这是提高产率的关键,这样可以减少因局部温度过高引起的碳化现象,又可利用氮气将反应体系中大部分水带入油水分离器中有利于加入二甲苯后快速除水。

通过多次实验发现选用 0.25 mol/L 的碱,然后在反应过程中再蒸出水分,可以使对叔丁基杯[6]芳烃得到较高的产率。结果见表 2.1。

表 2.1 氢氧化钾的浓度与对叔丁基杯[6]芳烃收率的关系

Table 2.1 Relationship between potassium hydroxide's concentration and tert-butyl-calix[6]arene's yield

浓度 (mol/L)	粗收率 (%)	重结晶后总收率 (%)
KOH 固体	67.8	58.2
4.0	74.7	65.5
1.25	78.9	69.4
0.5	83.2	72.2
0.25	87.5	80.2
0.2	80.2	72.2

合成的对叔丁基杯芳烃用 KBr 压片后进行红外光谱测定,结果如图 2.1;

从谱图可知:在  $3200\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为羟基特征峰,该峰明显移向低场且变宽是由于



杯芳烃六个羟基相互间形成分子内氢键相互作用。2900  $\text{cm}^{-1}$  处为叔丁基的 C-H 伸缩振动峰。1500  $\text{cm}^{-1}$  处有峰出现表示有叔丁基，790 ~ 870  $\text{cm}^{-1}$  处出峰表示有邻二取代，与文献谱图相吻合。

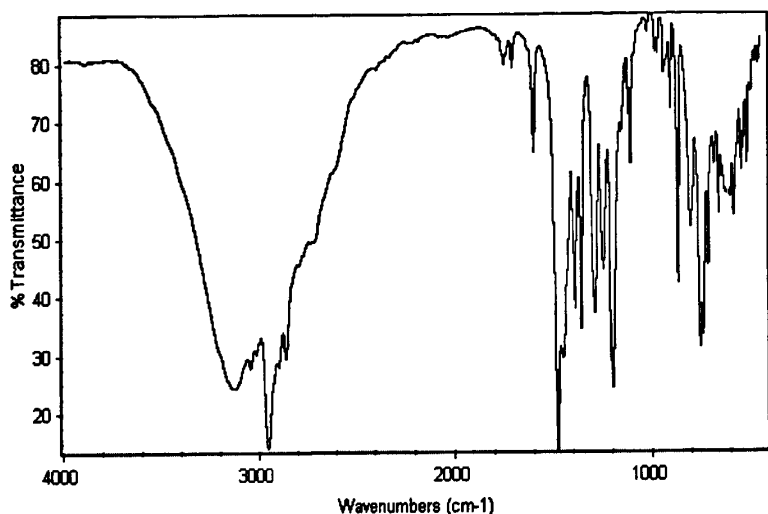


图 2.1 对叔丁基杯[6]芳烃红外谱图  
Fig. 2.1 FT-IR spectra of p-tert-butyl calix[6]arene

将合成的对叔丁基杯[6]芳烃溶解于氘代氯仿后进行核磁共振氢谱测定，结果见图 2.2。

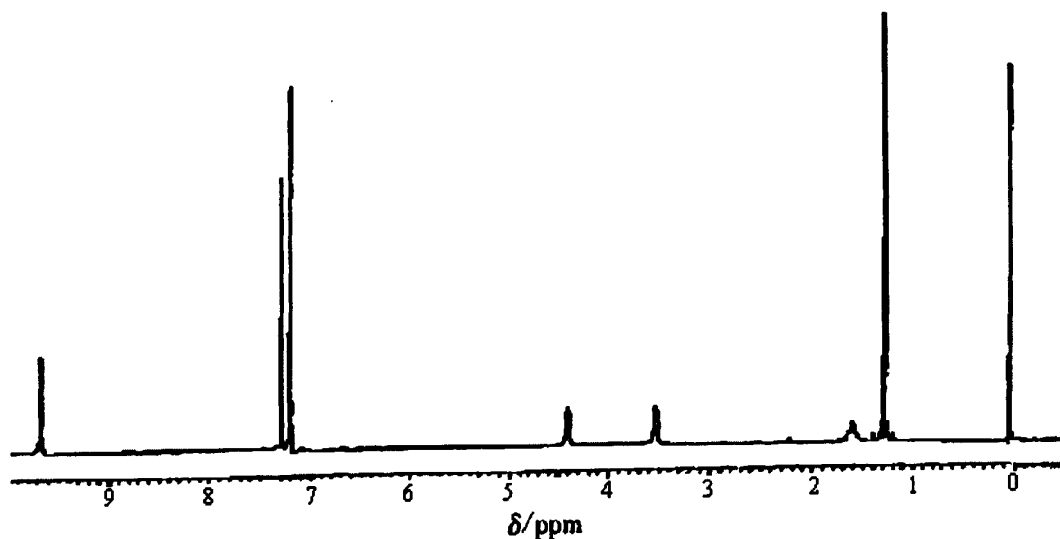


图 2.2 对叔丁基杯[6]芳烃的核磁谱图  
Fig. 2.2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of p-tert-butyl calix[6]arene

在对叔丁基杯[6]芳烃的核磁共振图谱中，9.65 ppm 处为酚羟基上的 H 峰，7.13 ppm 和 7.12 ppm 处的峰为苯环上的 H 峰，而 4.37 ppm 和 3.51 ppm 处的峰是  $-\text{CH}_2-$  桥上的 H 由于构型转化耦合裂分产生的，1.26 ppm 处的峰为对叔丁基上的 H 的峰。其化学位移值与文献一致<sup>[15]</sup>。

其熔点经 DSC 测试为 379 °C，结果如图 2.3，文献报道为 (372 ~ 374 °C)。分析结果表明，该白色粉末为对叔丁基杯[6]芳烃。

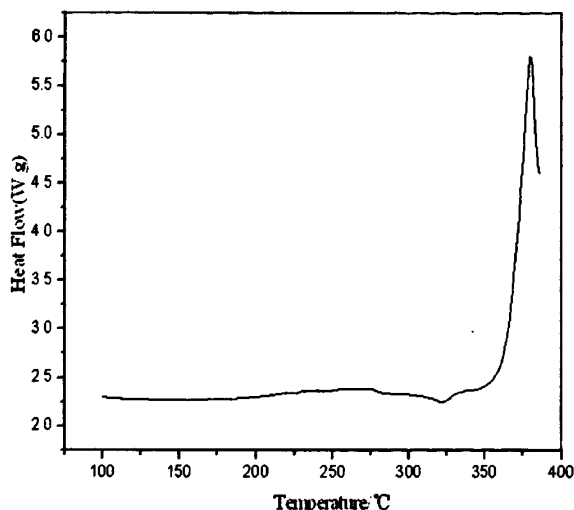


图 2.3 对叔丁基杯[6]芳烃的 DSC 曲线图

Fig. 2.3 DSC thermogram of p-tert-butyl calix[6]arene

## 2.4.2 去叔丁基杯[6]芳烃的合成结果与表征

通过反应将叔丁基去掉，也是提高杯芳烃性能和衍生化能力的一种方法。

去叔丁基杯[6]芳烃的合成根据文献报道<sup>[62]</sup>为反向 Friedel-Crafts 反应以脱去对位上的取代基。在对叔丁基杯[6]芳烃和苯酚的甲苯溶液中，以三氯化铝为催化剂，氮气保护下，常温搅拌 2 h，但在实验中并未得到脱去叔丁基的产物。

适当加热并延长反应时间后，才成功合成了杯[6]芳烃，但产率仍然不高。反应中需要注意的几点总结如下：

- (1) 要保持体系的干燥，否则  $\text{AlCl}_3$  潮解将使其催化性能大大降低， $\text{AlCl}_3$  要保持无水状态，白色块状的效果较好；甲苯使用前也应干燥。
- (2) 提高氮气通入的速度，有利于将反应产生的  $\text{HCl}$  气体带出体系，促进反应进行。

合成的去叔丁基杯芳烃用  $\text{KBr}$  压片后进行红外光谱测定，结果如图 2.4。

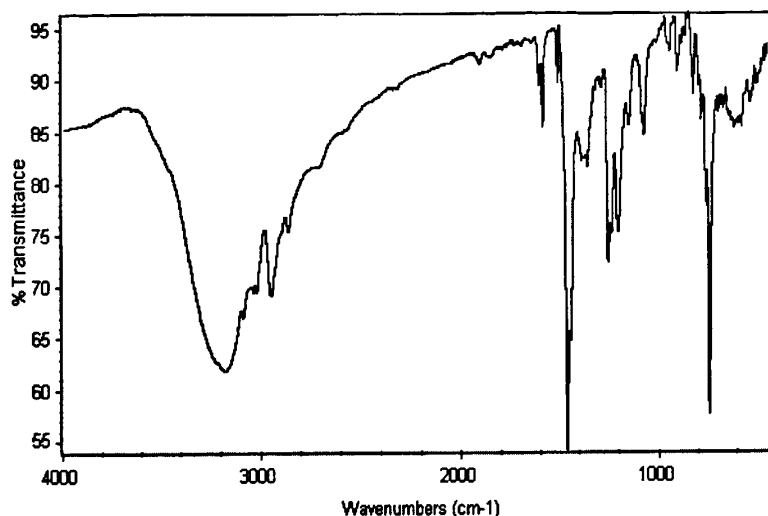


图 2.4 去叔丁基杯[6]芳烃红外谱图

Fig. 2.4 FT-IR spectra of calix[6]arene

对应  $3180\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为缔合羟基的特征伸缩振动峰,说明产物不是简单的酚醛缩合所得的直链分子,而是已经关环;与对叔丁基杯[6]芳烃的红外谱图相比,除了在  $2961\text{ cm}^{-1}$  处叔丁基的特征吸收峰消失外,其余部分基本一致,说明对叔丁基杯芳烃中处在羟基对位的叔丁基已经被脱去,生成了杯[6]芳烃。

其熔点经 DSC 测试,结果如图 2.5。熔点测试为  $386\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,与文献报道一致。

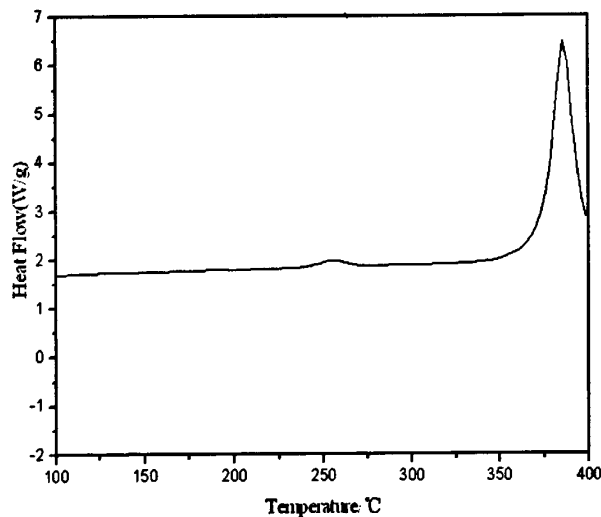


图 2.5 去叔丁基杯[6]芳烃的 DSC 曲线图

Fig. 2.5 DSC thermogram of calix[6]arene

### 2.4.3 对甲氧基杯[6]芳烃的合成结果与表征

叔丁基的空间位阻很大,而甲氧基的位阻小于叔丁基且有很大的极性,因而对甲氧基杯[6]芳烃更容易被修饰,可以提高杯芳烃的进一步衍生化的能力。

参照对叔丁基杯[6]芳烃的合成方法,可以得到相应的产物,但产率不高。说明一步合成法有一定的局限性。反应中,当分出反应体系中的水后,温度上升至 140 °C,会生成粘稠的团状物,故该实验采用机械搅拌效果较好。在团状物形成后,可以先停止加热,待反应温度降低后将团状物捣碎,以防温度过高引起碳化,导致产率降低。

合成的对甲氧基杯[6]芳烃用 KBr 压片后进行红外光谱测定,结果如图 2.6;

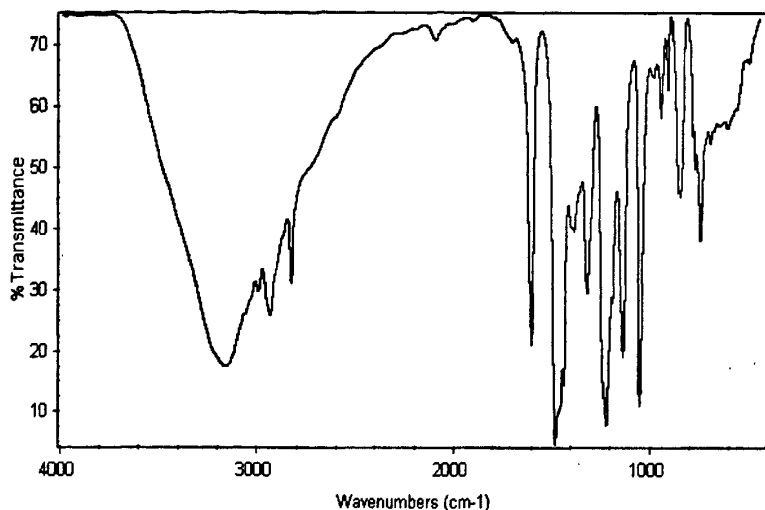


图 2.6 对甲氧基杯[6]芳烃红外谱图

Fig. 2.6 FT-IR spectra of p-methoxy calix[6]arene

对应  $3168\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为缔合羟基的特征伸缩振动峰,说明产物不是简单的酚醛缩合所得的直链分子,而是已经关环。 $1250\text{ cm}^{-1}$  处为 Ar-O-的特征峰。根据红外分析初步断定该物质即为对甲氧基杯[6]芳烃。

其熔点经 DSC 测试,结果如图 2.7。经 DSC 测试熔点为  $368\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,其熔点未见文献报道。

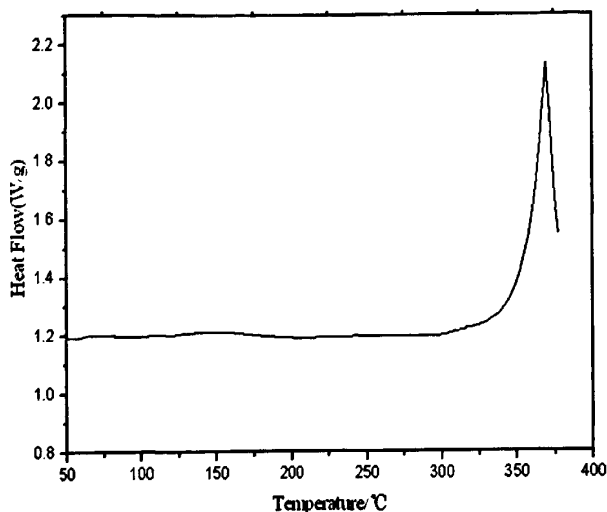


图 2.7 对甲氧基杯[6]芳烃的 DSC 曲线图

Fig. 2.7 DSC thermogram of p-methoxy calix[6]arene

## 2.5 本章小结

本章主要是关于合成对叔丁基杯[6]芳烃, 去叔丁基杯[6]芳烃, 对甲氧基杯[6]芳烃, 并进一步摸索了反应的最佳条件。

本章成功合成了对叔丁基杯[6]芳烃, 去叔丁基杯[6]芳烃, 对甲氧基杯[6]芳烃, 通过红外分析与核磁氢谱分析可以确认上述三种物质均符合分子设计, 通过 DSC 测试所测定的熔点分别为 379 °C, 386 °C, 368 °C。

对叔丁基杯[6]芳烃的最高产率为 80.2%。

去叔丁基杯[6]芳烃的成功合成与通过改进实验条件实现了对产率的提高, 对于丰富杯芳烃的衍生物有着重要的意义。通过正交实验证明最佳反应时间为 5 h, 最佳反应温度为 50 °C。最高产率为 50.2%。

对甲氧基杯[6]芳烃的合成, 验证了一步合成法的局限性, 但是该物质的成功合成也丰富了该论文的研究内容, 可以对母体的变化给对应的衍生物带来的不同性质进行对比和分析。最高产率为 16.9%。

## 第3章 含液晶臂杯[6]芳烃衍生物的合成与表征

### 3.1 实验部分

#### 3.1.1 主要试剂及理化性质

##### (1) 丁二酸酐

英文名: Succinic anhydride

分子式:  $C_4H_4O_3$

分子量: 100.07

规格: 化学纯

理化性质: 常温下为白色正交锥形和双锥形结晶, 在空气中稳定, 不易吸潮, 稍有刺激气味。熔点  $119\text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点  $261\text{ }^\circ\text{C}$ , 升华点  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对密度 1.234。微溶于水并水解得丁二酸, 易溶于醚, 溶于氯仿、四氯化碳、醇类。

产地: 中国医药(集团)上海化学试剂公司

##### (2) 己二酸

英文名: Hexanedioic acid

分子式:  $C_6H_{10}O_4$

分子量: 146.14

规格: 分析纯

理化性质: 白色单斜系晶体, 在水中溶解度: 冷水  $1.44\text{ g}/100\text{ mL}$ ; 沸水  $160\text{ g}/100\text{ mL}$ 。易溶于甲醇、乙醇; 溶于丙酮; 微溶于苯、石油醚。熔点  $163\text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点  $337.5\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对密度 1.360。

产地: 沈阳市新西试剂厂

##### (3) 癸二酸

英文名: Decanedioic acid

分子式:  $C_{10}H_{18}O_4$

分子量: 202.24

规格: 分析纯

理化性质: 无色片状结晶。比重 1.207, 熔点  $134.5\text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点  $261\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶于醇、酯、酮, 微溶

于水。

产地：沈阳新西试剂厂

(4) 氯化亚砷

英文名：Thionyl chloride

分子式： $\text{SOCl}_2$

分子量：118.7

规格：化学纯

理化性质：无色或淡黄色发烟液体，有窒息性臭味。能溶于苯、氯仿、四氯化碳，能溶解某些金属碘化物，在碱、水中易水解，分解为二氧化硫和盐酸。加热到  $140\text{ }^\circ\text{C}$  分解为氯气、二氧化硫、二氯化二硫。凝固点  $-105\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点  $78.8\text{ }^\circ\text{C}$ ，比重 1.638。

产地：沈阳市新西试剂厂

(5) 胆固醇

英文名：Cholesterol

分子式： $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$

分子量：387

规格：化学纯

理化性质：白色或浅黄色针状结晶，溶于醚、丙酮、三氯甲烷、二氧六环、乙酸乙酯等，微溶于醇，难溶于水，熔点  $148.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 1.052。

(6) 吡啶

英文名：Pyridine

分子式： $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

分子量：79.10

规格：分析纯

理化性质：无色液体，有特殊臭味，能随水蒸气挥发。闪点  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ，凝固点  $-42\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点  $115\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.9831，折光率 1.5092。能于乙醇、乙醚和三氯甲烷等有机溶剂混溶。

产地：沈阳市新西试剂厂

(7) 四氢呋喃

英文名：Tetrahydrofuran

分子式： $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

分子量: 72.10

规格: 分析纯

理化性质: 无色透明液体, 有与乙醚相类似的气味。闪点 $-14.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 凝固点 $-108.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点 $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 相对密度 0.9831, 折光率 1.5092。能与水, 多种有机溶剂相混溶。

产地: 天津天泰精细化学用品有限公司

#### (8) 无水乙醇

英文名: Ethanol absolute

分子式:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

分子量: 46.07

规格: 分析纯

理化性质: 无色透明易挥发液体。易吸湿, 能与水、乙醚和三氯甲烷等任意混合。闪点  $12.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点  $78.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 相对密度 0.7893, 折光率 1.3614。

产地: 沈阳市合富化学试剂厂

#### (9) 正庚烷

英文名: n-Heptane

分子式:  $\text{C}_7\text{H}_{16}$

分子量: 100.20

规格: 分析纯

理化性质: 无色液体, 密度  $0.6382 \sim 0.6852\text{ g/mL}$ , 折光率 1.3872。

产地: 中国医药(集团)上海化学试剂公司

#### (10) N,N-二甲基甲酰胺

英文名: N, N-Dimethyl formamide

分子式:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$

分子量: 73.09

规格: 分析纯

理化性质: 无色透明液体。熔点 $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点 $152.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 比重 0.9487, 折射率 1.4053, 自燃点  $448\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 闪点  $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与水及多种有机溶剂混溶。

### 3.1.2 测试仪器

对液晶臂、杯[6]芳烃衍生物的化学结构进行红外、核磁分析表征, 对其液晶性能进行



DSC、TGA、POM 等方法进行研究。所用测试仪器的类型及参数同 2.1.2。

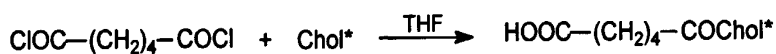
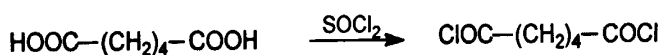
## 3.2 合成路线

### 3.2.1 液晶臂的合成

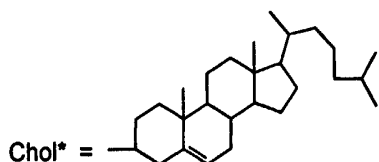
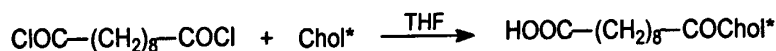
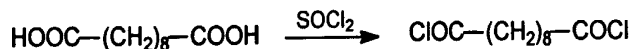
#### 1 丁二酸胆甾醇单酸 (m<sub>1</sub>) 的合成



#### 2 己二酸胆甾醇单酸 (m<sub>2</sub>) 的合成

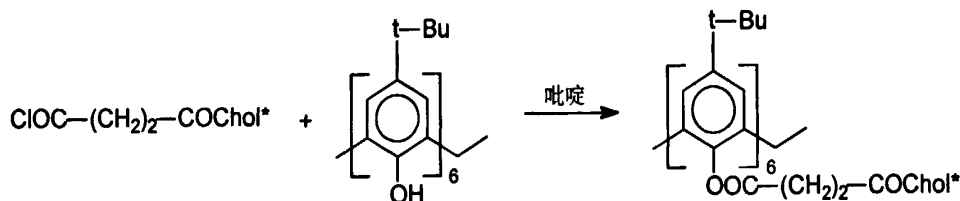
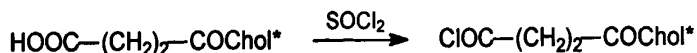


#### 3 癸二酸胆甾醇单酸 (m<sub>3</sub>) 的合成

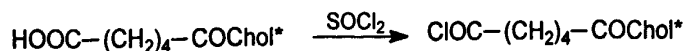


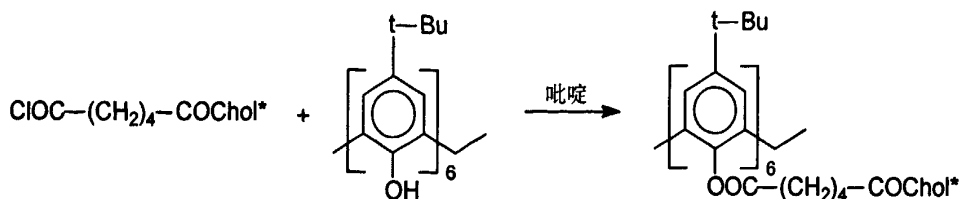
### 3.2.2 杯芳烃衍生物的合成

#### 1 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯 (M<sub>1</sub>) 的合成

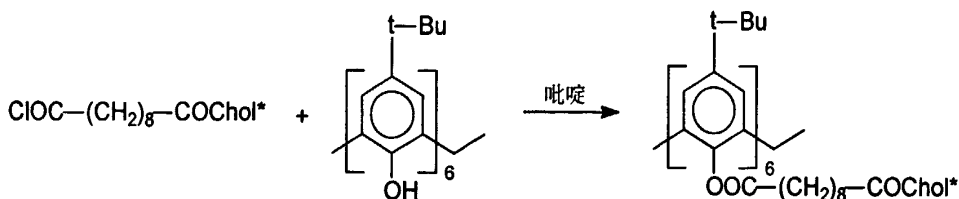
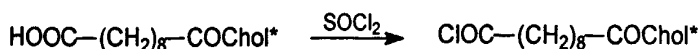


#### 2 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯 (M<sub>2</sub>) 的合成





### 3 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯(M<sub>3</sub>)的合成



## 3.3 实验步骤

### 3.3.1 液晶臂的合成

#### 1 丁二酸胆甾醇单酯的合成

在 500 mL 三口烧瓶中加入 5.8 g (0.01 mol) 胆甾醇、1.5 g (0.01 mol) 丁二酸酐，倒入 200 mL 正庚烷，加热回流后加入 5 mL 吡啶，搅拌回流反应 21 h。旋转蒸发浓缩反应溶液后加入丙酮 20 mL，浓缩丙酮使产品析出，用热水洗产品 5 次，使过量的丁二酸酐水解为丁二酸将其除去，之后用乙醇洗两次，抽滤后烘干<sup>[63]</sup>。得到灰色粉末状固体 2.4 g，产率 50.6%。熔点 183.2℃。

#### 2 己二酸胆甾醇单酯的合成

##### (1) 己二酰氯的制备

在 500 mL 三口瓶中，加入 150 g (1.0 mol) 己二酸，180 mL 氯化亚砷，常温搅拌 3 h，升温至 60 ℃ 反应 6 h，减压蒸馏除去过量的氯化亚砷，得淡黄色透明液体，密封保存备用。

##### (2) 己二酸胆甾醇单酯的合成

在 500 mL 三口瓶中，将 70 g (0.18 mol) 胆甾醇溶于 150 mL 四氢呋喃并缓慢滴加到用 100 mL 四氢呋喃稀释的己二酰氯中，滴加完毕后 60 ℃ 反应 6 h。

旋转蒸发除去过量的四氢呋喃，冷却后倒入去离子水中静置过夜，使其充分水解。

热水煮粗产品 5 次，乙醇洗两次，将产物溶于热丙酮，趁热过滤，除去双酯。将滤液浓缩并冷冻一段时间使单酯析出，抽滤后烘干密封保存。得到白色粉末状固体 53.3 g，产

率 12.2%，熔点 135.2℃。

### 3 癸二酸胆甾醇单酯的合成

#### (1) 癸二酰氯的制备

在 500 mL 三口瓶中，加入 200 g (0.99 mol) 癸二酸，180 mL 氯化亚砷，常温搅拌 3 h，升温至 60 °C 反应 6 h，减压蒸馏除去过量的氯化亚砷，得淡黄色透明液体，密封保存备用。

#### (2) 癸二酸胆甾醇单酯的合成

在 500 mL 三口瓶中，将 70 g (0.18 mol) 胆甾醇溶于 150 mL 四氢呋喃并缓慢滴加到用 100 mL 四氢呋喃稀释的癸二酰氯中，滴加完毕后 60 °C 反应 6 h。

旋转蒸发除去过量的四氢呋喃，冷却后倒入去离子水中静置过夜，使其充分水解。

热水煮粗产品 5 次，乙醇洗两次，将沉淀溶于沸腾的丙酮，趁热过滤，除去双酯。浓缩滤液并冷冻一段时间使单酯析出，抽滤后烘干保存。得到灰色固体 61.2 g，产率 14.9%，熔点为 135.2 °C。

## 3.3.2 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的合成方法

### 1 六（丁二酸胆甾醇单酸）对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

#### (1) 丁二酸胆甾醇酰氯的合成：

9.8 g (0.02 mol) 丁二酸胆甾醇单酯，20 mL 氯化亚砷加入 100 mL 三口瓶中，常温搅拌 1 h，60 °C 反应 6 h。减压蒸馏除去过量的氯化亚砷，密封保存备用。

#### (2) 六（丁二酸胆甾醇单酸）对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

所得酰氯用 30 mL 吡啶稀释，称取 0.8 g 对叔丁基杯[6]芳烃溶于 20 mL 吡啶，缓慢滴加到酰氯中，80 °C 反应 40 h。旋转蒸发除去过量吡啶，冷却后倒入冷水，静置过夜。用冷水洗除去过量吡啶，热乙醇洗除去过量的单酸，抽滤烘干，得到棕色固体 1.8 g，产率 56.3%，熔点 198 °C。

### 2 六（己二酸胆甾醇单酸）对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

#### (1) 己二酸胆甾醇酰氯的合成：

10.0 g (0.02 mol) 己二酸胆甾醇酯，20 mL 氯化亚砷加入 100 mL 三口瓶中，常温搅拌 1 h，60 °C 反应 6 h。减压蒸馏除去过量的氯化亚砷，密封保存备用。

#### (2) 六（己二酸胆甾醇单酸）对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

所得酰氯用 30 mL 吡啶稀释，称取 1.4 g 对叔丁基杯[6]芳烃溶于 35 mL 吡啶，缓慢滴加到酰氯中，80 °C 反应 40 h。旋转蒸发除去过量吡啶，冷却后倒入冷水，静置过夜。用

冷水洗除去过量吡啶，热乙醇洗除去过量的单酸，抽滤烘干，得到棕色固体 3.4 g，产率 58.2%，熔点 144 °C

### 3 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

#### (1) 癸二酸胆甾醇酰氯的合成:

17.1 g (0.03 mol) 癸二酸胆甾醇酯，20 mL 氯化亚砷加入 100 mL 三口瓶中，常温搅拌 1 h，60 °C 反应 6 h。减压蒸馏除去过量的氯化亚砷，密封保存备用。

#### (2) 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

所得酰氯用 30 mL 吡啶稀释，称取 1.1 g 对叔丁基杯[6]芳烃溶于 30 mL 吡啶，缓慢滴加到酰氯中，80 °C 反应 40 h。旋转蒸发除去过量吡啶，冷却后倒入冷水，静置过夜。用冷水洗除去过量吡啶，热乙醇洗除去过量的单酸，抽滤烘干，得到棕色固体 2.9 g，产率 58.8%，熔点为 127 °C。

### 3.3.3 液晶臂的合成结果与表征

#### (1) 丁二酸胆甾醇单酯

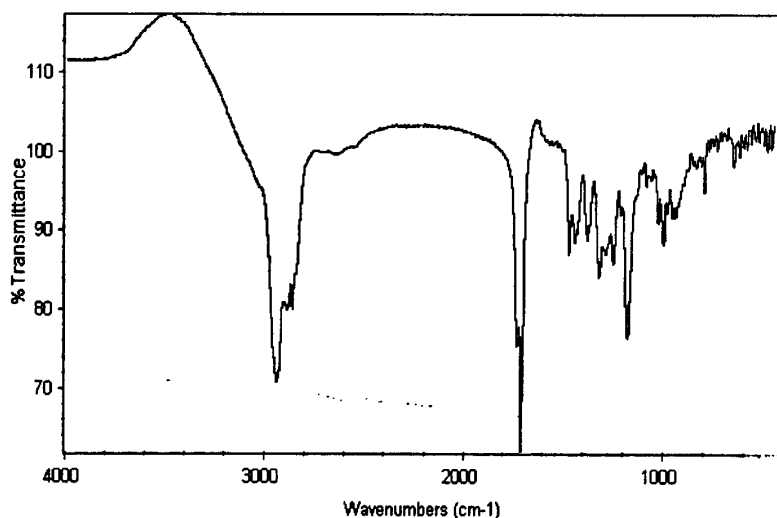


图 3.1 丁二酸胆甾醇单酯的红外谱图

Fig. 3.1 FT-IR spectra of monocholesteryl succinate

丁二酸胆甾醇单酯的红外谱图如图 3.1 所示，可以看出，在 1710  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的羧基上羰基的特征吸收峰，1730  $\text{cm}^{-1}$  处有酯基上羰基的特征吸收峰，1180  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-O 的振动吸收峰。

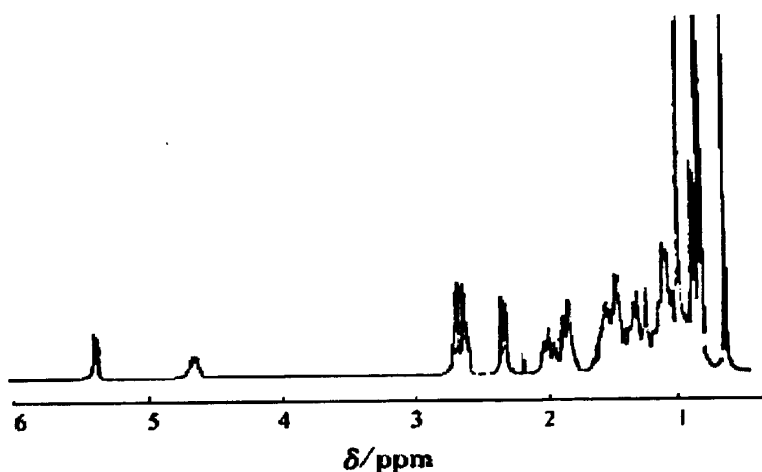


图 3.2 丁二酸胆甾醇单酯的核磁谱图

Fig. 3.2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of monocholesterylsuccinate

采用  $^1\text{H-NMR}$  对所得产物的化学结构进行表征, 所得图谱如图 3.2 所示。与羰基相连的两个亚甲基 ( $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) 的化学位移出现在 2.62 ~ 2.70 ppm, 根据氢谱的积分面积它们是 4 个氢。在其它化学位移出现的是胆甾醇基团的氢, 其积分面积的和为 45 个氢, 结合红外谱图与  $^1\text{H-NMR}$  谱图可以表明产物为丁二酸胆甾醇酯。

### (2) 己二酸胆甾醇单酯

己二酸胆甾醇单酯的红外谱图分别见图 3.3, 其主要吸收峰的归属见表 3.1。

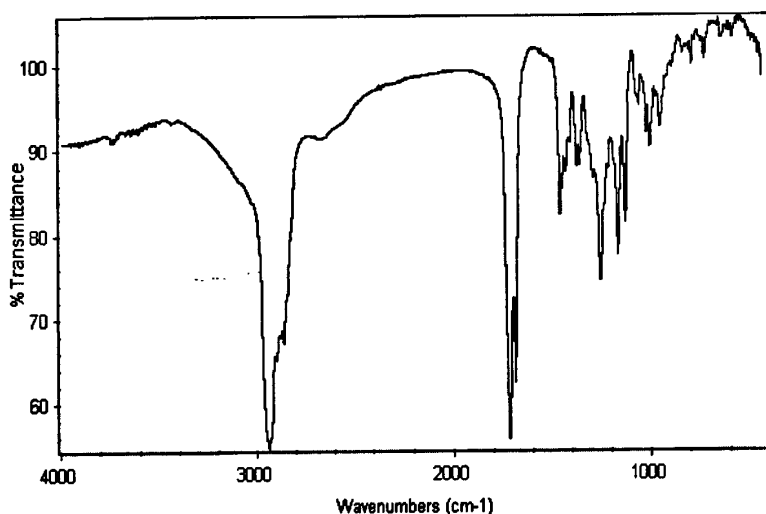


图 3.3 己二酸胆甾醇单酯的红外谱图

Fig. 3.3 FT-IR spectra of monocholesteryhexanedioic

由图 3.3 可以看出, 在  $1720\text{ cm}^{-1}$  处有酯基中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰, 在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处有羧酸中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰。  $2985 \sim 2850\text{ cm}^{-1}$  处为饱和碳氢 ( $\text{C-H}$ ) 的伸缩振动峰。结合产物的理化性质, 可确定产物符合分子设计。

表 3.1 己二酸胆甾醇单酯的红外吸收峰  
Table 3.1 FT-IR analysis of monocholesterylhexanedioic

波数/cm <sup>-1</sup>	吸收强度	峰的归属
3400 ~ 2500	w	羧基 (COOH) 的伸缩振动峰
2985 ~ 2850	s	饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰
1720	s	酯基 (C=O) 的伸缩振动峰
1698	s	酸羰基 (C=O) 的伸缩振动峰
1605~1495	s	苯环骨架的伸缩振动峰

(s: 强吸收; w: 弱吸收)

### (3) 癸二酸胆甾醇单酯

癸二酸胆甾醇单酯的红外谱图见图 3.4，其主要吸收峰的归属见表 3.2。

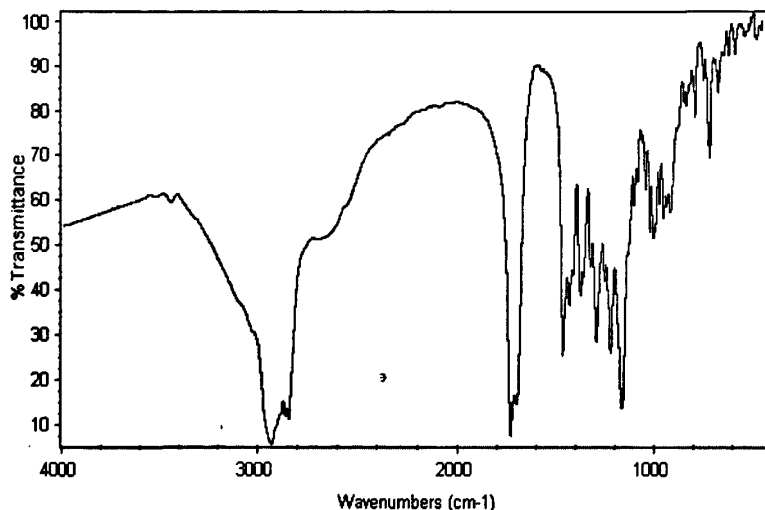


图 3.4 癸二酸胆甾醇单酯的红外谱图  
Fig. 3.4 FT-IR spectra of monocholesteryldecanedioic

由图 3.4 可以看出，在 1720 cm<sup>-1</sup> 处有酯基中 C=O 伸缩振动吸收峰，在 1700 cm<sup>-1</sup> 处有羧酸中 C=O 的伸缩振动峰。2985 ~ 2850 cm<sup>-1</sup> 处为饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰。结合产物的理化性质，可确定产物符合分子设计。

表 3.2 癸二酸胆甾醇单酯的红外吸收峰  
Table 3.2 FT-IR analysis of monocholesteryldecanedioic

波数/cm <sup>-1</sup>	吸收强度	峰的归属
3400 ~ 2500	w	羧基 (COOH) 的伸缩振动峰
2985 ~ 2850	s	饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰
1720	s	酯基 (C=O) 的伸缩振动峰
1698	s	酸羰基 (C=O) 的伸缩振动峰
1605 ~ 1495	s	苯环骨架的伸缩振动峰

(s: 强吸收; w: 弱吸收)

### 3.3.4 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的合成结果与表征

#### (1) 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外光谱图, 如图3.5, 主要吸收峰的归属见表3.3。

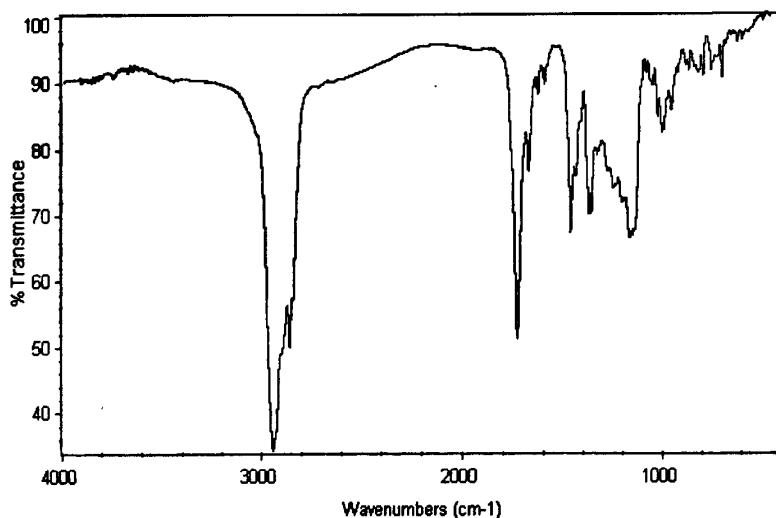


图 3.5 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 3.5 FT-IR spectra of six (monocholesterylsuccinate)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(丁二酸胆甾醇)对叔丁基杯[6]芳烃酯, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2980 ~ 2840 (C-H); 1730 ~ 1720 (C=O); 1605, 1510 (Ar-H)。

表 3.3 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外吸收峰分析

Table 3.3 FT-IR analysis of six (monocholesteryl succinate)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

波数/cm <sup>-1</sup>	吸收强度	峰的归属
2980 ~ 2840	s	饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰
1730 ~ 1720	s	酯基 (C=O) 的伸缩振动峰
1605 ~ 1510	s	苯环骨架的伸缩振动峰

(s: 强吸收)

(2) 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图见图 3.6, 其核磁谱图见图 3.7, 其主要吸收峰的归属见表 3.4。

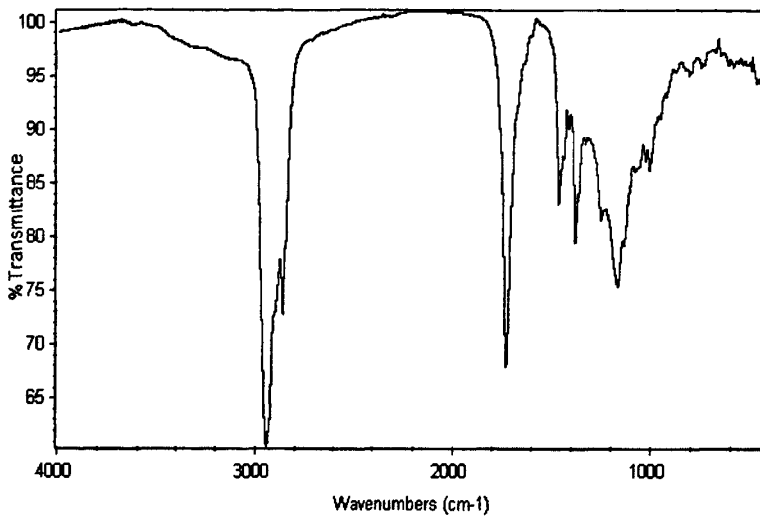


图 3.6 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 3.6 FT-IR spectra of six (monocholesteryl hexanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(己二酸胆甾醇)对叔丁基杯[6]芳烃酯, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2982 ~ 2851 (C-H); 1732 ~ 1728 (C=O); 1605, 1508 (Ar-H)。



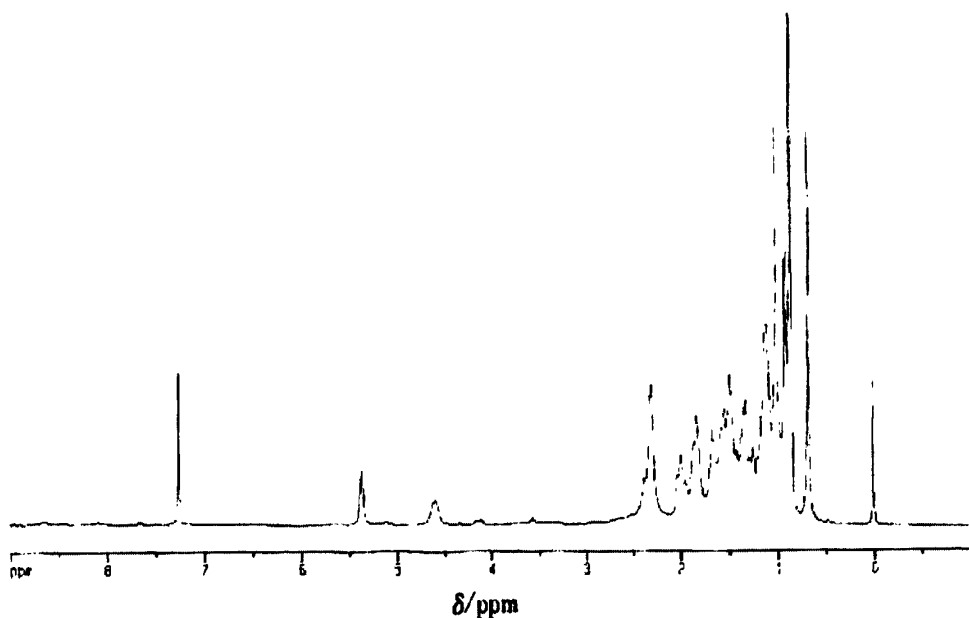


图 3.7 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的核磁谱图

Fig. 3.7 <sup>1</sup>H-NMR spectra of six (monocholesterylhexanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz, δ, ppm): 0.68~2.35 (m, 43H, cholesteryl-H); 3.96 (t, 1H, -COOCH- in cholesteryl); 5.37 (d, 1H, <sup>3</sup>J 6.5, =CH- in cholesteryl); 7.26 (s, Ar), 3.65 ppm (s, CH<sub>2</sub>), 1.15 ppm (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.8 ppm (t, CH<sub>3</sub>)。与对叔丁基杯[6]芳烃的核磁谱图对比, 酚羟基上的氢在 9.65 ppm 处的化学位移已经消失, 说明对叔丁基杯[6]芳烃上缘的六个羟基已经反应完全。

表 3.4 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外吸收峰分析

Table 3.4 FT-IR analysis of six (monocholesterylhexanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

波数/cm <sup>-1</sup>	吸收强度	峰的归属
2982~2851	s	饱和碳氢(C-H)的伸缩振动峰
1732~1728	s	酯基(C=O)的伸缩振动峰
1605~1508	s	苯环骨架的伸缩振动峰

(s: 强吸收)

### (3) 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图见图 3.8, 其主要吸收峰的归属见表 3.5。

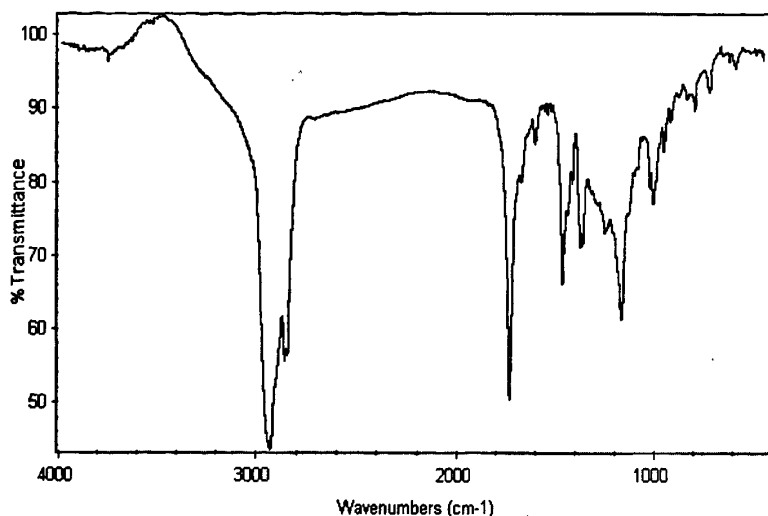


图 3.8 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 3.8 FT-IR spectra of six (monocholesteryldecanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(癸二酸胆甾醇)对叔丁基杯[6]芳烃酯, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2979 ~ 2848 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1735 ~ 1731 (C=O); 1607, 1508 (Ar-H)。

表 3.5 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外吸收峰分析

Table 3.5 FT-IR analysis of six (monocholesteryldecanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

波数/cm <sup>-1</sup>	吸收强度	峰的归属
2985 ~ 2850	s	饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰
1730	s	酯基 (C=O) 的伸缩振动峰
1605 ~ 1495	s	苯环骨架的伸缩振动峰

(s: 强吸收)

对叔丁基杯[6]芳烃酯类衍生物的红外谱图显示,随着碳链的增长,在 2982 ~ 2840 cm<sup>-1</sup> 处的 C-H 吸收峰强度,相对于酯羰基 C=O 吸收峰强度呈递增趋势;在 1770 ~ 1720 cm<sup>-1</sup> 处出现的羰基伸缩振动吸收谱带 R-CO-O-Ar 酯基中的羰基吸收峰,从 n=2, 4, 8, 酯羰基 C=O 吸收峰的强度没有变化,而其峰位则随着 n 值的增加略向高波数移动,这是由于随着碳原子数目的增加,烷基 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 的推电子能力逐渐增强,使酯基周围的电子云密度升高, C=O 吸收峰向高波数移动。

### 3.4 液晶性能分析

差示扫描量热法 (DSC) 是研究液晶相转变的一种常用方法。液晶样品的 DSC 曲线不

仅能够给出其玻璃化转变温度 ( $T_g$ )、熔点 ( $T_m$ )、液晶态向各向同性相 ( $T_i$ ) 的转变温度以及不同液晶相态之间的转变温度, 而且还能给出相应的热力学数据。此外, 液晶化合物的热稳定性可以通过热失重法 (TGA) 来判断。而液晶结构是确定液晶类型的最常用的方法, 其测定主要采用偏光显微镜 (POM) 的方法。利用偏光显微镜可以研究热致液晶化合物的软化温度或熔点, 液晶态的清亮点, 不同液晶相的转变, 以及液晶态结构和取向缺陷等问题。

### 3.4.1 液晶臂的热性能分析

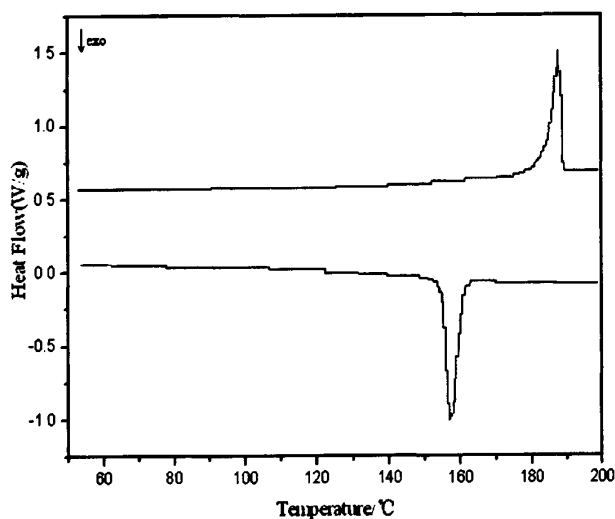


图 3.9 丁二酸胆甾醇酯的 DSC 曲线图

Fig. 3.9 DSC thermograms of monocholesteryl succinate

丁二酸胆甾醇单酯的 DSC 测试曲线见图 3.9, 由图可知在第一次升温 and 第二次升温过程中其熔化温度分别为 183.4 °C 和 181.6 °C, 降温过程中在 152 °C 发生了一次转变, 并且一直保持到室温, 这个转变可能为结晶或者液晶的相转变。从热台偏光显微镜观察来看, 样品确在 182.5 °C 熔化, 而冷却过程中在 151 °C 出现的更类似于结晶, 而不是液晶。

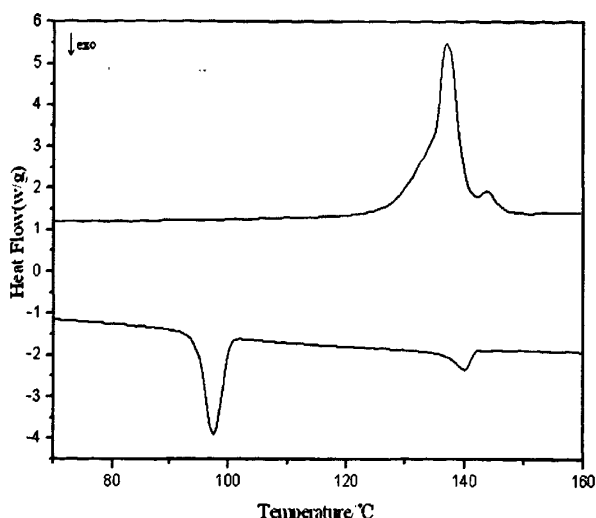


图 3.10 己二酸胆甾醇单酯的 DSC 曲线图

Fig. 3.10 DSC thermograms of monocholesterylhexanedioic

己二酸胆甾醇单酯的 DSC 测试曲线见图 3.10, 由图可知己二酸胆甾醇单酯在升、降温时都有较为明显的吸热峰。在升温时处于低温区的吸热峰对应于单体由固态向液晶态的转变, 其峰值温度为单体的熔点, 即  $T_m = 135.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 而处于高温区的吸热峰对应于液晶态向各向同性态的转变, 其峰值温度为单体的清亮点, 即  $T_i = 148.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 在降温时处于高温区的放热峰则对应于各向同性态向液晶态的转变, 其峰值为液晶相出现的温度, 即  $T_{ic} = 145.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 而低温区的放热峰则对应于液晶态向结晶态的转变, 其峰值温度为结晶温度, 即  $T_c = 96.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

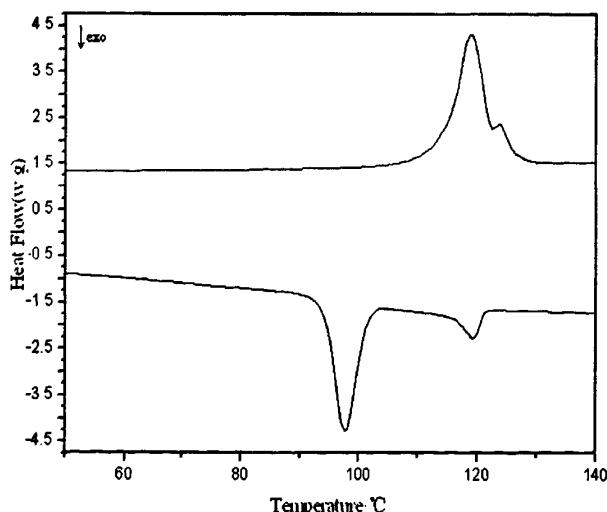


图 3.11 癸二酸胆甾醇单酯的 DSC 曲线图

Fig. 3.11 DSC thermograms of monocholesteryldecanedioic

癸二酸胆甾醇单酯的 DSC 测试曲线见图 3.11, 由图可知癸二酸胆甾醇单酯的升温曲

线上有两个明显的吸热峰，他们的峰值分别为 115.8 °C、123.3 °C，降温过程中也出现两个峰，它们峰值分别为 118.7 °C、98.2 °C。

### 3.4.2 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的热性能分析

用差示扫描量热法 (DSC) 与热重分析法 (TG) 对合成的对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的热性能进行分析，其测试数据列表 3.6，图 3.12，3.14，3.16 分别为六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯，六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯，六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图。图 3.13，3.15，3.17 分别为六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯，六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯，六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 TG 曲线图。

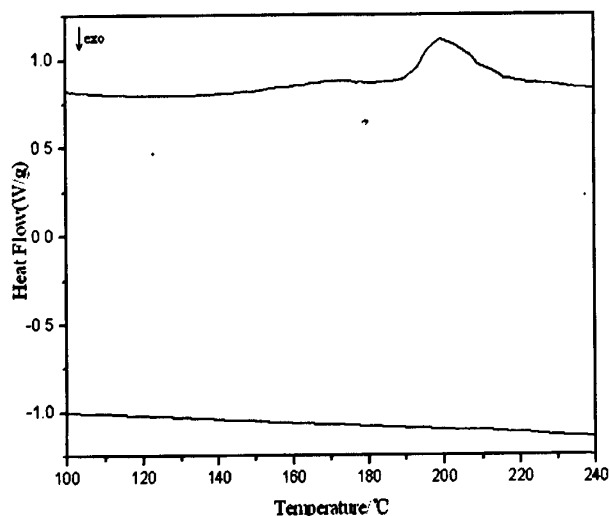


图 3.12 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 3.12 DSC thermograms of six (monocholesteryl succinate)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

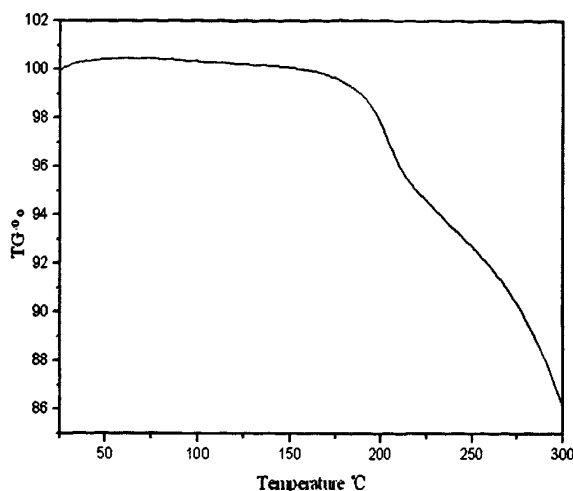


图 3.13 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 TG 曲线

Fig. 3.13 TG thermogram of six (monocholesteryl succinate)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

如图 3.12 所示, 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯只在 198 °C 出现了一个吸收峰, 并且在降温过程中并没有出现放热峰, 这是由于丁二酸胆甾醇本身就没有液晶性能, 其柔性链长度不够, 刚性过强, 导致其对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物没有达到可以形成液晶结构的要求, 导致没有清亮点的出现, 故只有一个吸收峰; 没有放热峰可能是由于该衍生物分子量较大, 分子重排比较缓慢, 放热峰还没有来得及出现, 测试已经结束。

如图 3.13 所示, 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯热失重达 5% 时的温度为 219 °C。

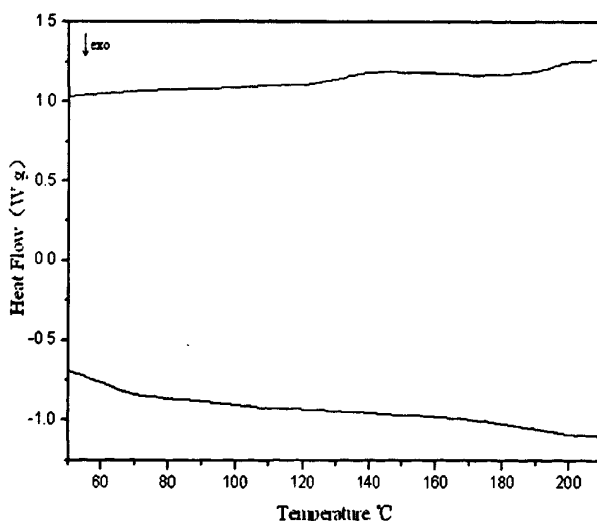


图 3.14 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 3.14 DSC thermograms of six (monocholesteryl hexanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

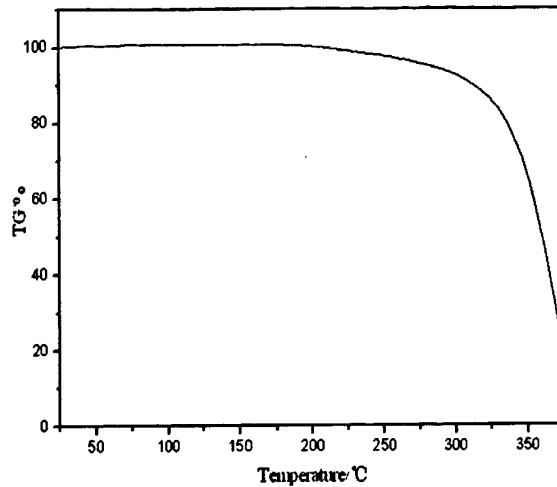


图 3.15 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 TG 曲线

Fig. 3.15 TG thermogram of six (monocholesterylhexanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

如图 3.14 所示, 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线在升降温过程中分别出现两个吸收峰和两个放热峰, 属于互变热致液晶化合物。由图可知该物质在升、降温时的吸热峰均不是很明显。这是由于该衍生物的分子量很大, 出峰需要一个缓慢的过程, 在 DSC 分析软件中通过放大曲线可以看出其升温过程中的峰值分别为 144 °C, 192 °C, 降温过程中的两个峰值分别为 142 °C, 112 °C。

如图 3.15 所示, 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯热失重达 5%时的温度为 279 °C。

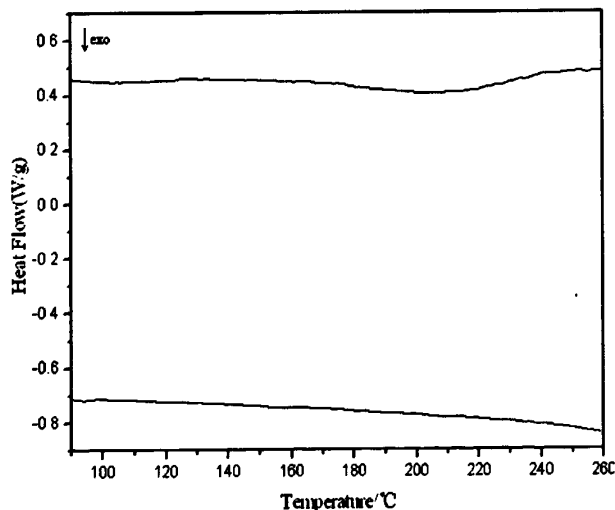


图 3.16 六(癸二酸胆甾醇单酯)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 3.16 DSC thermograms of six (monocholesteryldecanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

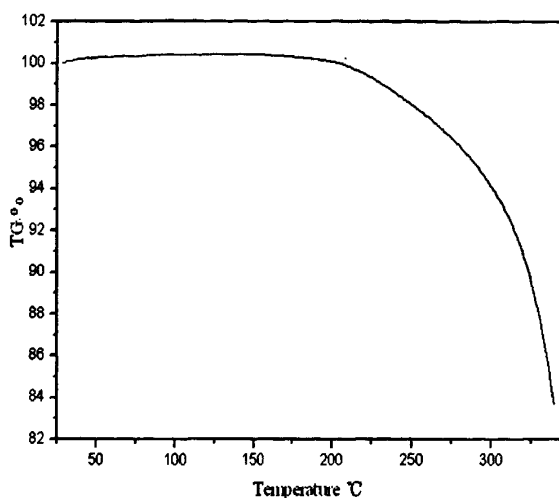


图 3.17 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 TG 曲线

Fig. 3.17 TG thermogram of six (monocholesteryldecanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

如图 3.16 所示, 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线在升降温过程中分别出现两个吸收峰和两个放热峰, 属于互变热致液晶化合物。由图可知该物质与六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯类似, 在升、降温时的吸热峰也不是很明显。在 DSC 分析软件中通过放大曲线可以看出其升温过程中的峰值分别为 127 °C, 174 °C, 降温过程中的两个峰值分别为 138 °C, 110 °C。

如图 3.15 所示, 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯热失重达 5%时的温度为 291 °C。

表 3.6 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物热分析结果

Table 3.6 Results of the calix[6]arene's ester derivatives' thermal analysis

化合物	升温/°C			降温/°C			
	$T_m$	$T_i$	$\Delta T_1$	$T_{ic}$	$T_c$	$\Delta T_2$	$T_{5\%}$
1	198	-	-	-	169	-	219
2	144	192	51	142	112	30	279
3	127	174	47	138	110	28	291

( $t_m$  为固态与液晶态之间的转变温度;  $t_i$  为液晶态与液态之间的转变温度;  $t_c$  为液晶态与液态之间的转变温度;  $t_c$  为液晶态与固态之间的转变温度;  $\Delta t$  为液晶态温度区间;  $t_{5\%}$  为热失重达 5%时的温度。)

六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的熔点 ( $t_m$ )、清亮点 ( $t_i$ )、降



温时液晶相出现温度 ( $t_c$ )、结晶温度 ( $t_c$ ) 都随着端基烷基链的增加而降低。这是由于它们都具有相同的中心母体及液晶臂结构, 不同之处只有柔性链的长度不同, 随着碳链的增长, 分子的柔性逐渐升高, 刚性降低, 使  $t_m$ 、 $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_c$  产生的由高到低的变化。

由于对叔丁基杯[6]芳烃本身分子量很大, 本实验又在羟基一端进行了修饰, 在六个羟基上都连上了柔性链, 使得 DSC 曲线图的曲线并不像一般的小分子化合物具有细窄的尖峰, 而使更类似于高分子聚合物比较平缓的峰。

### 3.4.3 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的旋光分析

旋光仪主要由一个光源、两个尼科尔棱镜和一个盛测试样品的盛液管组成。普通光经第一个棱镜(起偏镜)变成偏振光, 然后通过盛液管, 再由第二个棱镜(检偏镜)检验偏振光的振动方向是否发生了旋转, 以及旋转的方向和旋转的角度。

由旋光仪测得的旋光度, 甚至旋光方向, 不仅与物质的结构有关, 而且与测定的条件有关。因为旋光现象是偏振光透过旋光性物质的分子时所造成的。透过的分子愈多, 偏振光旋转的角度愈大。因此, 由旋光仪测得的旋光度与被测样品的浓度(如果是溶液), 以及盛放样品的管子(旋光管)的长度密切相关。通常, 规定旋光管的长度为 1 dm, 待测物质溶液的浓度为 1 g/mL, 在此条件下测得的旋光度叫做该物质的比旋光度, 用  $[\alpha]$  表示。比旋光度仅决定于物质的结构, 因此, 比旋光度是物质特有的物理常数。它就像物质的熔点、沸点或折射率等物理常数一样, 也是化合物的一种物理常数。比旋光度对于鉴定一个旋光性化合物或者判断它的纯度是很重要的。

丁二酸胆甾醇单酯, 己二酸胆甾醇单酯, 癸二酸胆甾醇单酯与六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的旋光度分析的测试结果列于表3.7, 测定均以甲苯为溶剂, 在 25 °C 测试所得。测试的结果表明: 随着手性胆甾醇连接的链的长度的增加, 丁二酸胆甾醇单酯, 己二酸胆甾醇单酯, 癸二酸胆甾醇单酯; 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的旋光度呈上升趋势, 而丁二酸胆甾醇单酯与六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯、己二酸胆甾醇单酯与六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯、癸二酸胆甾醇单酯与六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯相比, 旋光度均有一定程度的减弱, 这是由于对叔丁基杯[6]芳烃产生的空间位阻减弱了液晶臂的手性。

表 3.7 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物旋光度分析结果  
Table 3.7 Results of the p-tert-butyl-calix[6]arene's ester derivatives optical rotation

	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$M_1$	$M_2$	$M_3$
旋光度	-15.82	-22.08	-43.25	+20.83	-11.25	-16.5

### 3.4.4 液晶臂的偏光织构分析

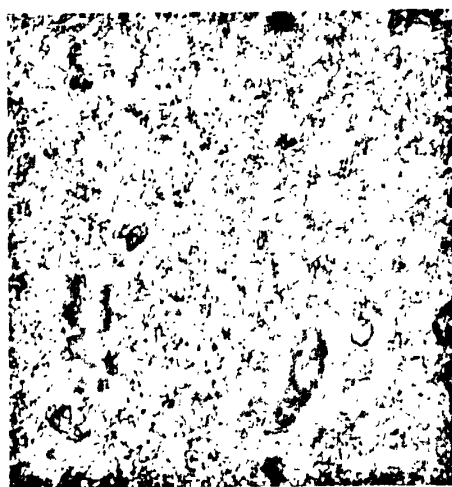
织构 (texture), 一般指液晶薄膜在光学显微镜特别是正交偏光显微镜下用于平行光系统所观察到的现象, 包括消光点或其他形式消光结构的存在乃至颜色的差异等等。一个理想的结构完全均匀的样品 (取向及厚度均完全一致), 只能给出单一色调而无织构可言, 所以, 织构是液晶中缺陷集合的产物。这种缺陷, 可能是物质本身的, 也可能是取向状态方面的。在液晶中, 主要是液晶分子或液晶基元排列中的平移缺陷 (位错) 和取向状态的局部缺陷 (向错), 以及由位错和向错而产生的织构特征。液晶织构的测定主要是采用偏光显微镜。偏光显微镜 (POM) 不仅被用来研究液晶织构和取向缺陷等形态学问题, 而且也常被用来观察液晶物质的熔点、清亮点以及液晶相之间的转变温度等。根据织构的特征, 有助于判断是否有液晶态出现, 并可以推测其液晶态类型。

#### 1 丁二酸胆甾醇单酯的偏光织构分析

DSC 测试显示丁二酸胆甾醇单酯在升温过程中其熔化温度为 183.4 °C, 降温过程中在 152 °C 发生了一次转变, 并且一直保持至室温, 这个转变可能为结晶或者液晶的相转变。从偏光显微镜观察来看, 样品确实在 183 °C 左右熔化, 而冷却过程中在 151 °C 出现的更类似于结晶, 而不是液晶。

#### 2 己二酸胆甾醇单酯的偏光织构分析

己二酸胆甾醇单酯在 POM 下观察时呈现胆甾相焦锥织构。加热至 129 °C 开始熔化, 如图 3.19 (a) 所示, 随着温度的升高, 逐渐出现油丝织构, 如图 3.19 (b) 所示; 升至 138 °C 时, 熔体开始流动, 随温度升高, 观察到熔体成股定向移动, 当升温到 149.6 °C 时, 视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温, 当降至 141 °C 时出现胆甾相的焦锥织构, 见图 3.19 (c), 随着温度的降低, 在 97.6 °C 出现结晶。



(a)



(b)



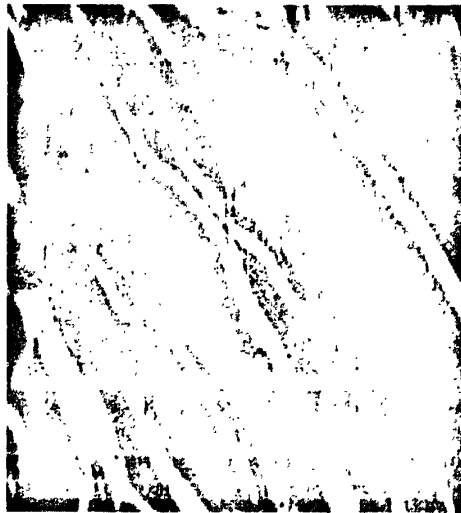
(c)

图 3.19 己二酸胆甾醇单酯的偏光织构照片

Fig. 3.19 Polarized optical micrographs of monocholesterylhexanedioic

### 3 癸二酸胆甾醇单酯的偏光织构分析

在 POM 下观察癸二酸胆甾醇单酯，加热至 98.7 °C 开始熔化，随着温度的升高，逐渐出现油丝织构，如图 3.20 (a) 所示，随着温度继续升高，出现焦锥织构，当温度升到 123.3 °C 时液晶相消失；当温度降低时，又出现焦锥织构，如图 3.20 (b) 一直到有结晶出现，并且在这个过程中从肉眼观察到有蓝色的选择性反射现象。而这一变化也说明此单体为典型的胆甾型液晶。



(a)



(b)

图 3.20 癸二酸胆甾醇单酯的偏光织构照片

Fig. 3.20 Polarized optical micrographs of monocholesteryldecanedioic

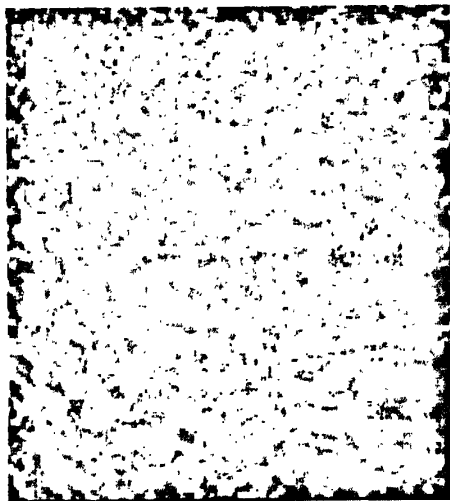
### 3.4.5 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的偏光织构分析

#### 1 六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的偏光织构分析

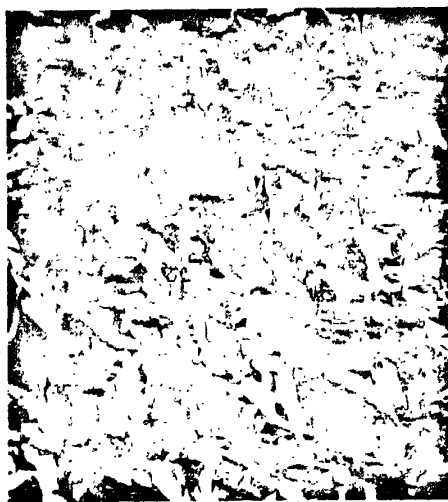
六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯由于没有液晶性能,故没有观察到任何织构,在加热至 198 °C 时样品完全熔化,在降温至 169 °C 时出现结晶。

#### 2 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的偏光织构分析

六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 POM 下观察时呈现胆甾相焦锥织构。加热至 144 °C 开始熔化,如图 3.21 (a) 所示,随着温度的升高,样品开始流动,当升温到 192.6 °C 时,视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温,当降至 141 °C 时出现胆甾相的焦锥织构,见图 3.21 (b), 3.21 (c)。随着温度的降低,在 118 °C 出现结晶。



(a)



(b)



(c)

图 3.21 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的偏光照片

Fig. 3.21 Polarized optical micrographs of six (monocholesterylhexanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

### 3 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]的偏光织构分析

六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 POM 下观察时呈现胆甾相焦锥织构。加热至 127 °C 开始熔化, 随着温度的升高, 样品开始流动, 当升温到 174 °C 时, 视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温, 当降至 138 °C 时出现胆甾相的焦锥织构, 如图 3.22 所示, 随着温度的降低, 在 115 °C 出现结晶。



图 3.22 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的偏光照片

Fig. 3.22 Polarized optical micrographs of six (monocholesteryldecanedioic)-p-tert-butyl-calix[6]arene ester

### 3.5 本章小结

本章主要目的是设计合成含液晶臂的对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物,对其结构进行表征,对其液晶性能进行分析。

本章主要将液晶基元引进对叔丁基杯[6]芳烃,包括丁二酸胆甾醇单酯,己二酸胆甾醇单酯,癸二酸胆甾醇单酯。通过红外及核磁测试表征证明所得产物符合分子设计,通过对液晶臂和对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的热性能分析和偏光织构分析可知,丁二酸胆甾醇单酯及其对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物没有液晶性能,己二酸胆甾醇单酯,癸二酸胆甾醇单酯及它们的衍生物均具有液晶性能,液晶区间在28~51℃之间。六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯,六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯,六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯热失重达5%的温度分别为215℃,279℃,291℃。

胆甾醇是生命体内的重要成分,接枝于生物材料中将会提高材料的生物相容性。同时,胆甾醇也是一种非常重要的液晶基元<sup>[64]</sup>,目前,胆甾醇液晶衍生物的研究仍然在液晶显示和人体疾病检测等方面占有重要的地位<sup>[65,66]</sup>。由于胆甾醇能够把生物材料和液晶巧妙的联系起来,因而胆甾醇基生物液晶医学材料已经引起了科研人员的广泛关注<sup>[67,68]</sup>。因此本系列杯芳烃衍生物的合成在液晶化学和生物材料等领域将具有重要的应用价值。

## 第4章 含有脂肪酸链的杯[6]芳烃衍生物的合成与表征

### 4.1 实验部分

#### 4.1.1 主要试剂及理化性质

##### (1) 对羟基苯甲酸

英文名: p-Hydroxybenzoic acid

分子式:  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$

分子量: 138.01

规格: 化学纯

理化性质: 无色针状结晶。比重 1.46, 熔点  $213.0 \sim 214.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。易溶于乙醇, 能溶于乙醚、丙酮, 微溶于水和氯仿, 不溶于二硫化碳。

产地: 北京化工厂

##### (2) 十一烯酸

英文名: 10-Undecylenoic acid

分子式:  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$

分子量: 188.02

规格: 化学纯

理化性质: 无色至淡黄色油状液体或无色至乳白色固体结晶。熔点  $24.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  (分解), 相对密度 0.907, 折射率 1.448, 闪点  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ 。几乎不溶于水, 能与醇、醚和氯仿混溶。

产地: 石家庄油脂化工厂

##### (3) 月桂酸(十二酸)

英文名: Lauric acid

分子式:  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$

分子量: 200.32

规格: 化学纯

理化性质: 白色针状结晶, 有月桂油香气。熔点  $44 \text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点  $225 \text{ }^\circ\text{C}$ , 相对密度 0.869, 折



射率 1.418, 不溶于水, 溶于醇、酮、醚、苯和石油醚。

产地: 上海国药集团化学试剂有限公司

(4) 肉豆蔻酸(十四酸)

英文名: Myristic acid

分子式:  $C_{14}H_{28}O_2$

分子量: 228.3

规格: 化学纯

理化性质: 白色结晶性蜡状固体。熔点  $53.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 相对密度 0.862, 折射率 1.427。

不溶于水, 溶于醇、酮、醚、苯和石油醚。

产地: 上海国药集团化学试剂有限公司

(5) 棕榈酸(石榴酸)

英文名: Palmitic acid

分子式:  $C_{16}H_{32}O_2$

分子量: 256.42

规格: 分析纯

理化性质: 白色带珠光的鳞片。熔点  $63\sim 64\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点  $271.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 相对密度 0.849, 不溶于水, 微溶于石油醚, 溶于冷乙醇, 加热时较易溶解, 易溶于乙醚、氯仿和冰醋酸。

产地: 沈阳新兴试剂厂

(6) 硬脂酸(十八酸)

英文名: Stearic acid

分子式:  $C_{18}H_{36}O_2$

分子量: 284.48

规格: 分析纯

理化性质: 纯品为带有光泽的白色柔软小片。熔点  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 沸点  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  (分解); 相对密度 0.940, 折射率 1.429, 闪点  $196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 自燃温度  $743\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 在  $90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  下慢慢挥发。微溶于冷水, 溶于乙醇、丙酮, 易溶于苯、氯仿、乙醚、四氯化碳、二硫化碳和甲苯等。工业级硬脂酸为块状或粉状物, 呈现白色或微黄色, 系硬脂酸和软脂酸的混合物并含有少量油酸, 略带脂肪气味。

产地: 沈阳力诚试剂厂

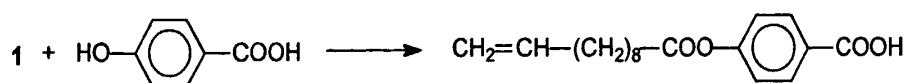
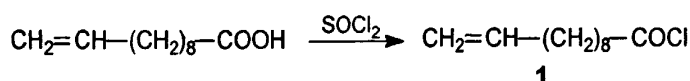
### 4.1.2 测试仪器

对杯[6]芳烃的衍生物的化学结构进行红外表征, 对其液晶性能进行 DSC、POM、等方法进行研究。所用测试仪器的类型及参数同 2.1.2。

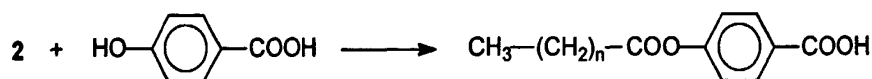
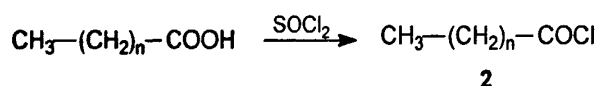
## 4.2 合成路线

### 4.2.1 脂肪酸基元的合成

#### 1 十一烯酰氧基苯甲酸的合成



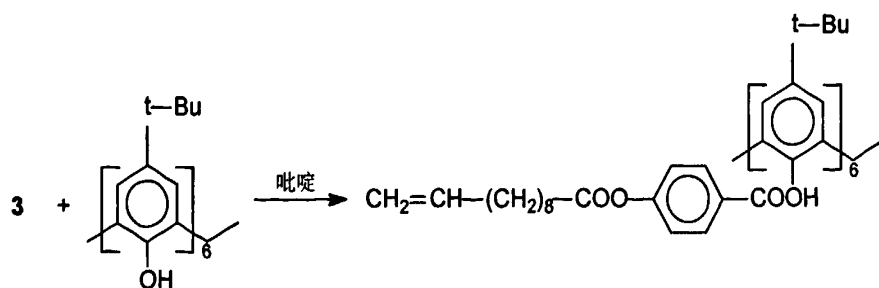
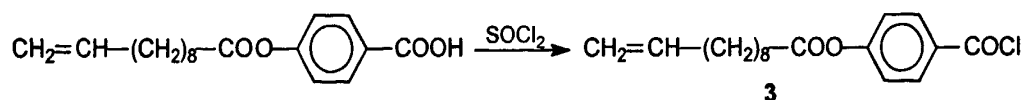
#### 2 十二、十四、十六、十八烷基酰氧基苯甲酸的合成



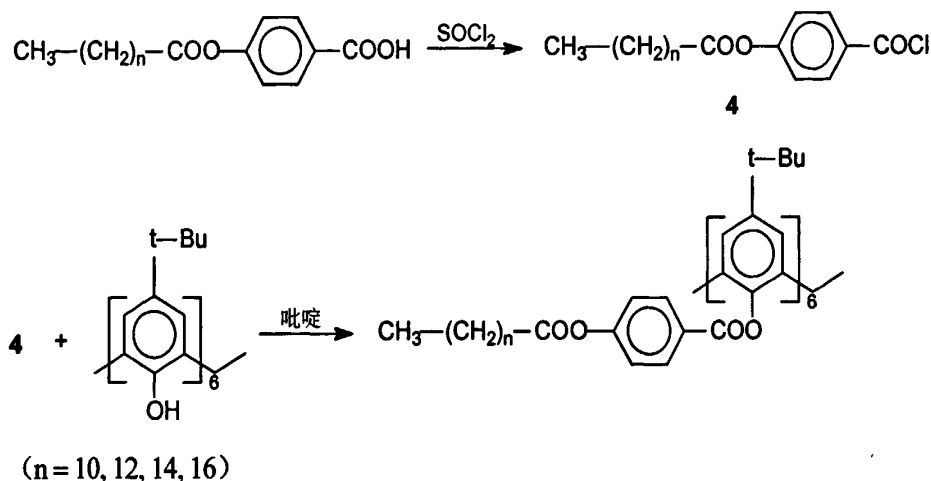
(n = 10, 12, 14, 16)

### 4.2.2 含脂肪酸基元的对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的合成

#### 1 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯 (N<sub>1</sub>) 的合成



## 2 六(十二、十四、十六、十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯 (N<sub>2</sub>-N<sub>5</sub>) 的合成



### 4.3 实验步骤

#### 4.3.1 脂肪酸基元的合成方法

##### 1 十一烯酰氧基苯甲酸的合成方法

###### (1) 十一烯酰氯的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 170 mL 十一烯酸, 100 mL 氯化亚砷, 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 5 h, 减压蒸馏除去过量的 SOCl<sub>2</sub>, 当无 SOCl<sub>2</sub> 馏分蒸出后将电压升至 110 V, 控制下方温度为 160 °C, 蒸馏头温度为 140 °C, 收集该阶段馏分, 密封保存备用。

###### (2) 十一烯酰氧基苯甲酸的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 15 g (0.11 mol) 对羟基苯甲酸, 溶于 50 mL THF 与 5 mL 吡啶, 将制得酰氯稀释于 50 mL THF, 缓慢滴加到对羟基苯甲酸的 THF 溶液中。滴加完毕后回流 8 h, 旋转蒸发除去过量的 THF, 冷却至常温后倒入冷水中, 有白色固体析出, 用冷水洗涤 5~6 次除去 THF 与吡啶, 用热乙醇洗除去过量的对羟基苯甲酸, 抽滤烘干, 得到白色薄片状固体 20.8 g, 产率 56.2%, 熔点 127 °C。

##### 2 十二烷基酰氧基苯甲酸的合成方法

###### (1) 十二烷基酰氯的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 20.0 g (0.1 mol) 月桂酸, 30 mL SOCl<sub>2</sub>, 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的 SOCl<sub>2</sub>, 密封保存备用。

###### (2) 十二烷基酰氧基苯甲酸的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 15 g (0.11 mol) 对羟基苯甲酸, 溶于 50 mL THF 与 5 mL 吡啶, 将制得的酰氯稀释于 50 mL THF, 缓慢滴加到对羟基苯甲酸的 THF 溶液中。滴加完毕后回流 8 h, 旋转蒸发除去过量的 THF, 冷却至常温后倒入冷水中, 有白色固体析出, 用冷水洗涤 5~6 次除去 THF 与吡啶, 用热乙醇洗除去过量的对羟基苯甲酸, 抽滤烘干, 得到白色粉末状固体 20.1 g, 产率 53.8%。熔点 133 °C。

### 3 十四烷基酰氧基苯甲酸的合成方法

#### (1) 十四烷基酰氯的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 22.8 g (0.11 mol) 月桂酸, 30 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

#### (2) 十四烷基酰氧基苯甲酸的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 15 g (0.11 mol) 对羟基苯甲酸, 溶于 50 mL THF 与 5 mL 吡啶, 将制得的酰氯稀释于 50 mL THF, 缓慢滴加到对羟基苯甲酸的 THF 溶液中。滴加完毕后回流 8 h, 旋转蒸发除去过量的 THF, 冷却至常温后倒入冷水中, 有白色固体析出, 用冷水洗涤 5~6 次除去 THF 与吡啶, 用热乙醇洗除去过量的对羟基苯甲酸, 抽滤烘干, 得到白色粉末状固体 22.1 g, 产率 55.2%, 熔点 97°C。

### 4 十六烷基酰氧基苯甲酸的合成方法

#### (1) 十六烷基酰氯的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 25.0 g (0.12 mol) 月桂酸, 30 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

#### (2) 十六烷基酰氧基苯甲酸的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 15 g (0.11 mol) 对羟基苯甲酸, 溶于 50 mL THF 与 5 mL 吡啶, 将制得的酰氯稀释于 50 mL THF, 缓慢滴加到对羟基苯甲酸的 THF 溶液中。滴加完毕后回流 8 h, 旋转蒸发除去过量的 THF, 冷却至常温后倒入冷水中, 有白色固体析出, 用冷水洗涤 5~6 次除去 THF 与吡啶, 用热乙醇洗除去过量的对羟基苯甲酸, 抽滤烘干, 得到白色粉末状固体 25.1 g, 产率 57.8%, 熔点 84 °C。

### 5 十八烷基酰氧基苯甲酸的合成方法

#### (1) 十八烷基酰氯的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 36.0 g (0.18 mol) 月桂酸, 35 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

## (2) 十八烷基酰氧基苯甲酸的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 15 g (0.11 mol) 对羟基苯甲酸, 溶于 50 mL THF 与 5 mL 吡啶, 将制得的酰氯稀释于 50 mL THF, 缓慢滴加到对羟基苯甲酸的 THF 溶液中。滴加完毕后回流 8 h, 旋转蒸发除去过量的 THF, 冷却至常温后倒入冷水中, 有白色固体析出, 用冷水洗涤 5~6 次除去 THF 与吡啶, 用热乙醇洗除去过量的对羟基苯甲酸, 抽滤烘干, 得到白色粉末状固体 26.1 g, 产率 56.2%, 熔点 72 °C。

## 4.3.2 杯芳烃衍生物的合成方法

### 1 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成方法

#### (1) 十一烯酰氧基苯甲酰氯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 3.5 g (0.11 mol) 十一烯酰氧基苯甲酸, 15 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

#### (2) 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入十一烯酰氯 1.5 g, 并用 20 mL 吡啶稀释, 称取对叔丁基杯[6]芳烃 1.0 g, 溶于 25 mL 吡啶, 缓慢滴入酰氯中, 80 °C 反应 40 h。减压蒸馏除去过量的吡啶, 冷却至室温后倒入冷水中。用水洗涤除去吡啶, 用乙醇洗除去过量的酸。抽滤烘干, 得到灰色固体 1.1 g, 产率 33.2%, 熔点 130.1 °C。

### 2 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成方法

#### (1) 十二烷基酰氧基苯甲酰氯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2.6 g (0.01 mol) 十二烷基酰氧基苯甲酸, 20 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

#### (2) 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入制备得到的十二烷基酰氧基苯甲酰氯并用 20 mL 吡啶稀释, 称取对叔丁基杯[6]芳烃 0.8 g, 溶于 25 mL 吡啶, 缓慢滴入酰氯中, 80 °C 反应 40 h。减压蒸馏除去过量的吡啶, 冷却至室温后倒入冷水中。用水洗涤除去吡啶, 用乙醇洗除去过量的酸。抽滤烘干, 得到灰色固体 0.76 g, 产率 30.8%, 熔点 138.9 °C。

### 3 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成方法

#### (1) 十四烷基酰氧基苯甲酰氯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2.8 g (0.01 mol) 十四烷基酰氧基苯甲酸, 20 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

## (2) 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入制备得到的十四烷基酰氧基苯甲酰氯并用 20 mL 吡啶稀释, 称取对叔丁基杯[6]芳烃 0.8 g, 溶于 25 mL 吡啶, 缓慢滴入酰氯中, 80 °C 反应 40 h。减压蒸馏除去过量的吡啶, 冷却至室温后倒入冷水中。用水洗涤除去吡啶, 用乙醇洗除去过量的酸。抽滤烘干, 得到灰色固体 0.9 g, 产率 34.3%, 熔点 88.2 °C。

## 4 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成方法

### (1) 十六烷基酰氧基苯甲酰氯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 3.0 g (0.01 mol) 十六烷基酰氧基苯甲酸, 20 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

### (2) 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入制备得到的十六烷基酰氧基苯甲酰氯并用 20 mL 吡啶稀释, 称取对叔丁基杯[6]芳烃 0.8 g, 溶于 25 mL 吡啶, 缓慢滴入酰氯中, 80 °C 反应 40 h。减压蒸馏除去过量的吡啶, 冷却至室温后倒入冷水中。用水洗涤除去吡啶, 用乙醇洗除去过量的酸。抽滤烘干, 得到灰色固体 1.1 g, 产率 37.4%, 熔点 68.2 °C。

## 5 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成方法

### (1) 十八烷基酰氧基苯甲酰氯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 4.0 g (0.01 mol) 十八烷基酰氧基苯甲酸, 20 mL  $\text{SOCl}_2$ , 常温搅拌 2 h, 60 °C 反应 6 h, 减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ , 密封保存备用。

### (2) 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入制备得到的十八烷基酰氧基苯甲酰氯并用 20 mL 吡啶稀释, 称取对叔丁基杯[6]芳烃 1.0 g, 溶于 25 mL 吡啶, 缓慢滴入酰氯中, 80 °C 反应 40 h。减压蒸馏除去过量的吡啶, 冷却至室温后倒入冷水中。用水洗涤除去吡啶, 用乙醇洗除去过量的酸。抽滤烘干, 得到灰色固体 1.1 g, 产率 29.8%, 熔点 53.6 °C。

## 4.3.3 含脂肪酸基元的杯芳烃衍生物的合成结果与表征

## (1) 十一酰氧基苯甲酸

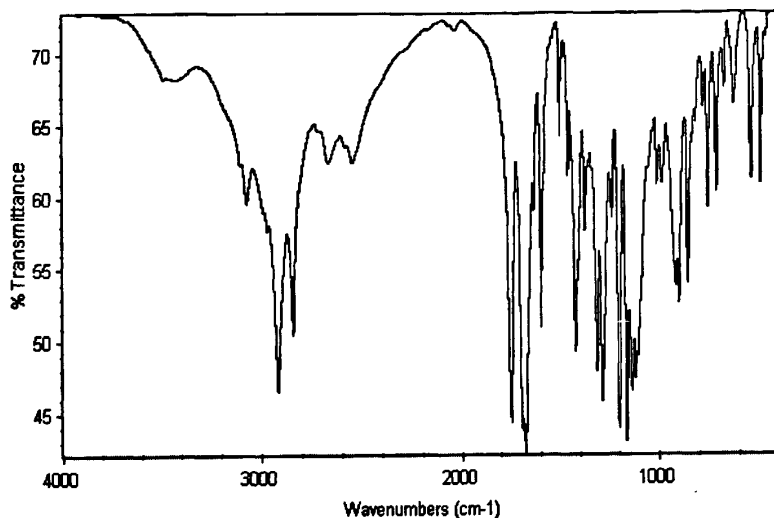


图 4.1 十一烯酰氧基苯甲酸的红外谱图

Fig. 4.1 FT-IR spectra of 4-undec-10-enoyloxy-benzoic acid

十一烯酰氧基苯甲酸的红外谱图见图 4.1, 在  $3400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  处为羧基的伸缩振动峰, 在  $1740 \text{ cm}^{-1}$  处有酯基中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰, 在  $1700 \text{ cm}^{-1}$  处有羧酸中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰。  $2985 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$  处为饱和碳氢 ( $\text{C}-\text{H}$ ) 的伸缩振动峰,  $1700 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  处有双键的伸缩振动峰, 结合产物的理化性质, 可确定产物符合分子设计。

## (2) 十二烷基酰氧基苯甲酸

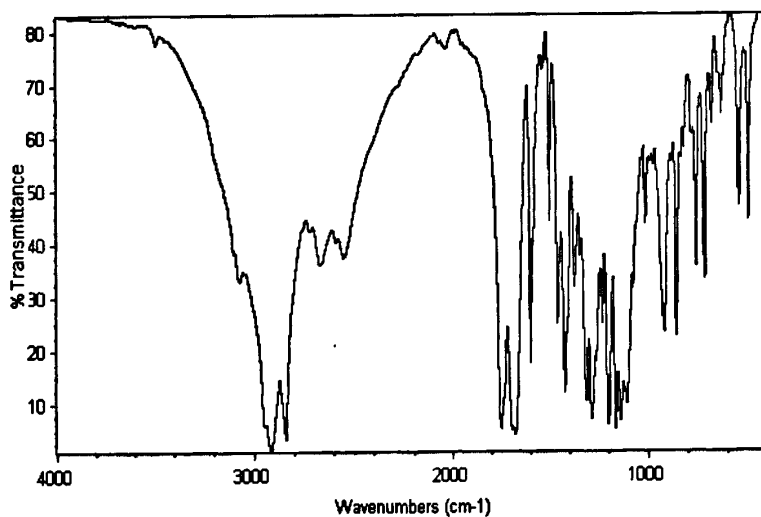


图 4.2 十二烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图

Fig. 4.2 FT-IR spectra of 4-dodecyl-11-acyloxy-benzoic acid

十二烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图见图 4.2, 在  $3400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  处为羧基的伸缩振动峰, 在  $1759 \text{ cm}^{-1}$  处有酯基中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰, 在  $1700 \text{ cm}^{-1}$  处有羧酸中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩

振动峰。2985 ~ 2850  $\text{cm}^{-1}$  处为饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰。结合产物的理化性质, 可确定产物符合分子设计。

### (3) 十四烷基酰氧基苯甲酸

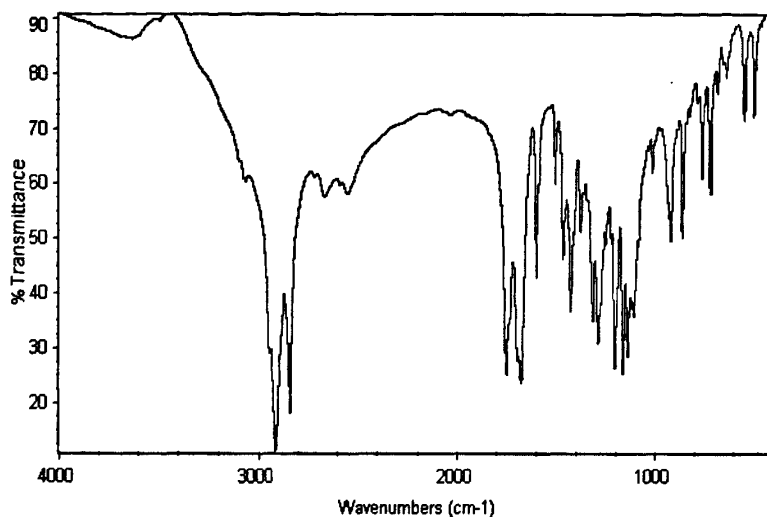


图 4.3 十四烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图

Fig. 4.3 FT-IR spectra of 4-tetradecyl-13-acyloxy-benzoic acid

十四烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图见图 4.3, 在 3400 ~ 2500  $\text{cm}^{-1}$  处为羧基的伸缩振动峰, 在 1720  $\text{cm}^{-1}$  处有酯基中 C=O 伸缩振动吸收峰, 在 1700  $\text{cm}^{-1}$  处有羧酸中 C=O 的伸缩振动峰。2985 ~ 2850  $\text{cm}^{-1}$  处为饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰。结合产物的理化性质, 可确定产物符合分子设计。

### (4) 十六烷基酰氧基苯甲酸

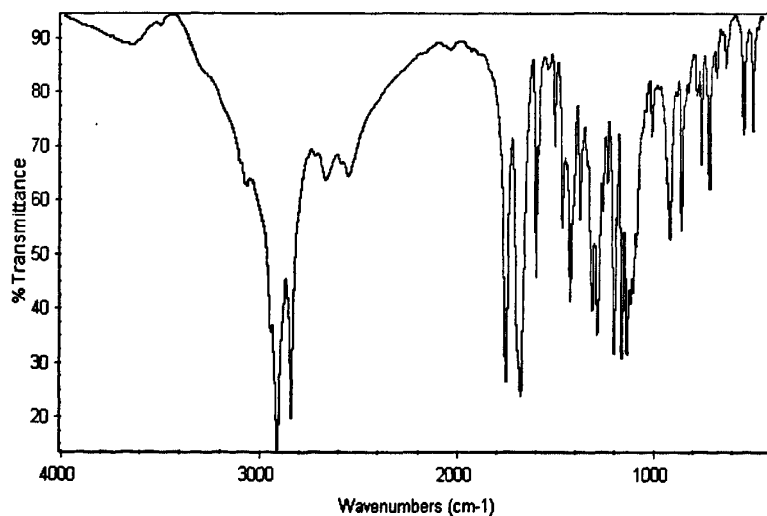


图 4.4 十六烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图

Fig. 4.4 FT-IR spectra of 4-hexadecane-15-acyloxy-benzoic acid



十六烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图见图 4.4, 在  $3400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  处为羧基的伸缩振动峰, 在  $1720 \text{ cm}^{-1}$  处有酯基中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰, 在  $1700 \text{ cm}^{-1}$  处有羧酸中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰。2985 ~ 2850  $\text{cm}^{-1}$  处为饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰。结合产物的理化性质, 可确定产物符合分子设计。

(5) 十八烷基酰氧基苯甲酸

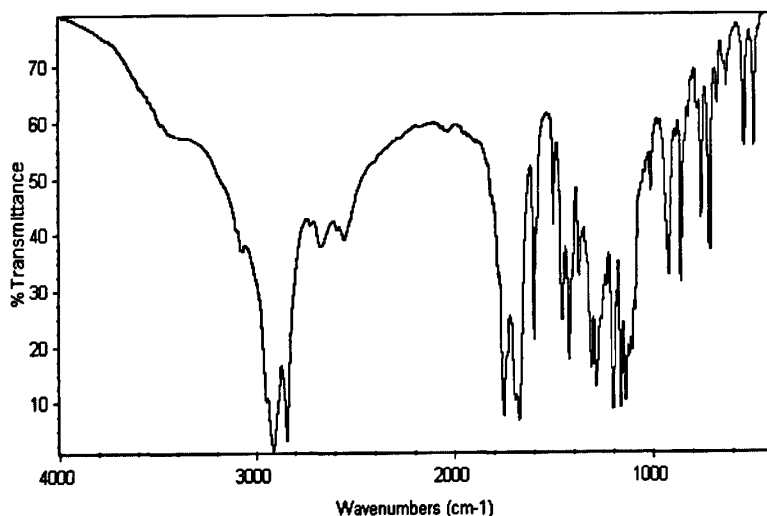


图 4.5 十八烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图

Fig. 4.5 FT-IR spectra of 4-octadecanoic-17-acyloxy-benzoic acid

十八烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图见图 4.5, 在  $3400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  处为羧基的伸缩振动峰, 在  $1720 \text{ cm}^{-1}$  处有酯基中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰, 在  $1700 \text{ cm}^{-1}$  处有羧酸中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰。2985 ~ 2850  $\text{cm}^{-1}$  处为饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰。

十一烯酰氧基苯甲酸, 十二烷基酰氧基苯甲酸, 十四烷基酰氧基苯甲酸, 十六烷基酰氧基苯甲酸, 十八烷基酰氧基苯甲酸的红外谱图见图 4.1 ~ 4.5, 吸收峰的归属见表 4.1。

表 4.1 杯[6]芳烃衍生物的红外谱图

Table 4.1 FT-IR analysis of calix[6]arene's derivatives

波数/ $\text{cm}^{-1}$	吸收强度	峰的归属
3400 ~ 2500	w	羧基 (COOH) 的伸缩振动峰
2985 ~ 2850	s	饱和碳氢 (C-H) 的伸缩振动峰
1720	s	酯基 (C=O) 的伸缩振动峰
1698	s	酸羰基 (C=O) 的伸缩振动峰
1605 ~ 1495	s	苯环骨架的伸缩振动峰

(6) 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

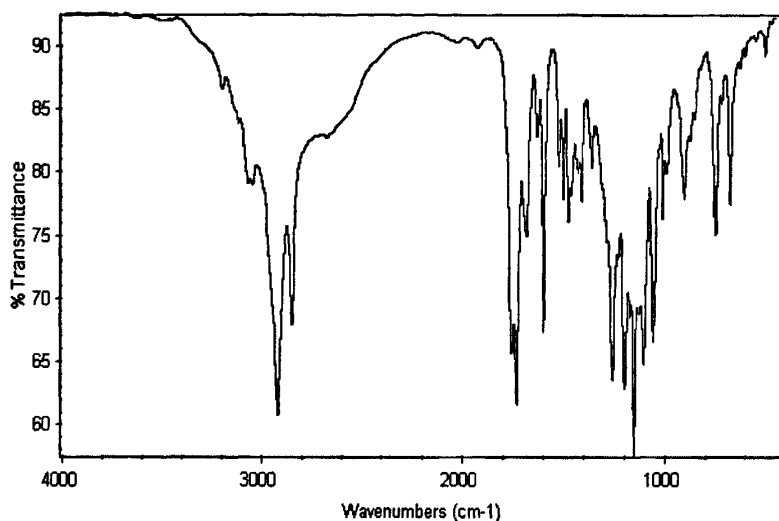


图 4.6 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 4.6 FT-IR spectra of six (4-undec-10-enoyloxy-benzoic)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图如图 4.6 所示, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2980~2840 (C-H); 1730~1720 (C=O); 1605, 1510 (Ar-H)。

(7) 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

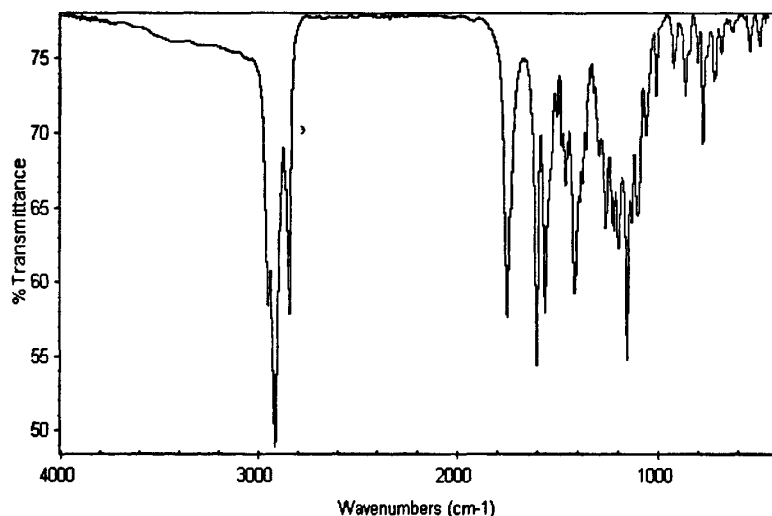


图 4.7 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 4.7 FT-IR spectra of six (4-dodecyl-11-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图如图 4.7 所示, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2982~2851 (C-H); 1732~1728 (C=O); 1605, 1508 (Ar-H)。

(8) 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

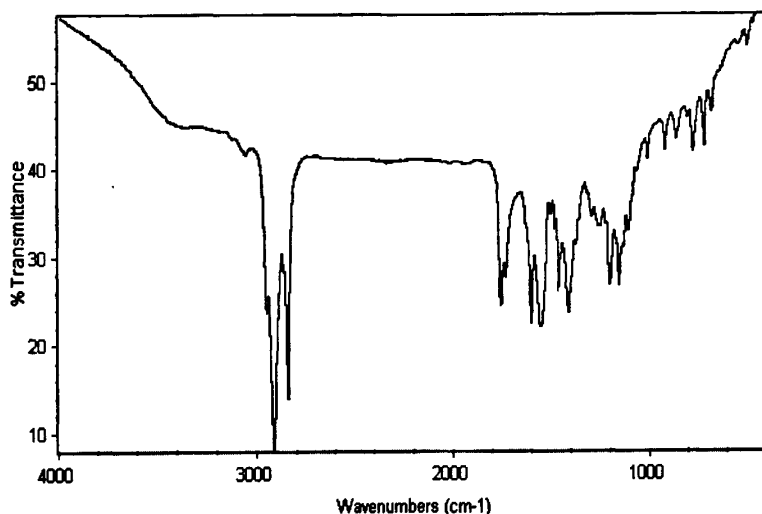


图 4.8 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 4.8 FT-IR spectra of six (4-tetradecyl-13-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图如图 4.8 所示, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2979 ~ 2848 ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ); 1735 ~ 1731 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1607, 1508 ( $\text{Ar}-\text{H}$ )。

(9) 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

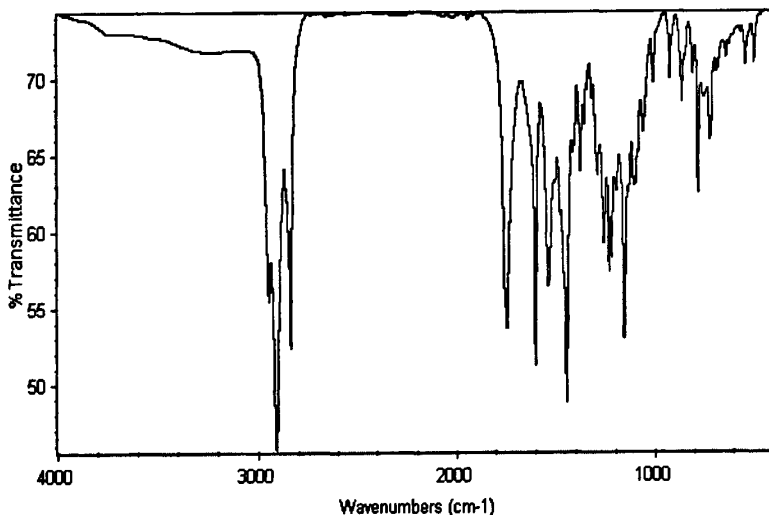


图 4.9 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 4.9 FT-IR spectra of six (4-hexadecane-15-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图如图 4.9 所示, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2979 ~ 2848 ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ); 1738 ~ 1733 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1607, 1508 ( $\text{Ar}-\text{H}$ )。

(10) 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

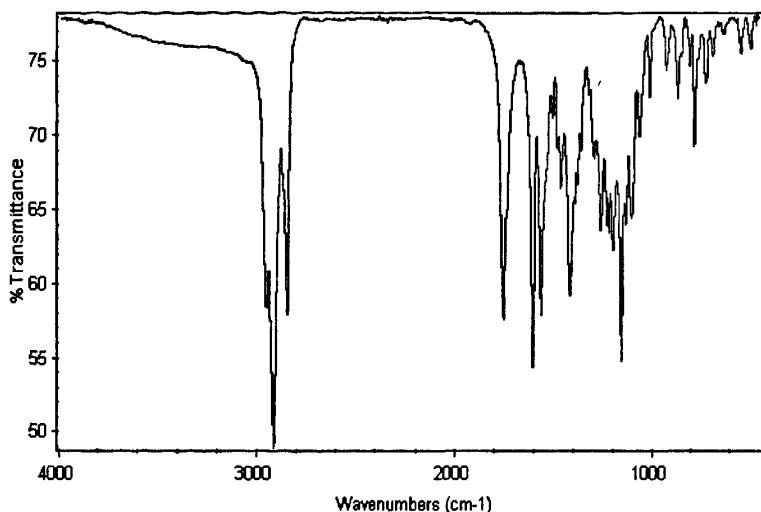


图 4.10 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图

Fig. 4.10 FT-IR spectra of six (4-octadecanoic-11-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 产率 31%, 棕色固体, 熔点为 127 °C, IR (KBr 压片),  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2979 ~ 2848 (—CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>—); 1739 ~ 1730 (C=O); 1607, 1508 (Ar—H)。

表 4.2 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的红外吸收峰分析

Table 4.2 FT-IR analysis of derivatives of calix[6]arenes

波数/cm <sup>-1</sup>	吸收强度	峰的归属
2985 ~ 2850	s	饱和碳氢 (C—H) 的伸缩振动峰
1730	s	酯基 (C=O) 的伸缩振动峰
1605 ~ 1495	s	苯环骨架的伸缩振动峰

(s: 强吸收)

六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的红外谱图分别见图 4.6 ~ 4.10, 其主要吸收峰的归属见表 4.2。

对叔丁基杯[6]芳烃酯类衍生物的红外谱图显示, 随着碳链的增长, 在 2982 ~ 2840 cm<sup>-1</sup> 处的 C—H 吸收峰强度, 相对于酯羰基 C=O 吸收峰强度呈递增趋势; 在 1770 ~ 1720 cm<sup>-1</sup> 处出现的羰基伸缩振动吸收谱带 R—CO—O—Ar 酯基中的羰基吸收峰, 随着碳链的增长, 酯

羰基 C=O 吸收峰的强度没有变化, 而其峰位则随着碳数的增加略向高波数移动, 这是由于随着碳原子数目的增加, 烷基  $C_nH_{2n+1}$  的推电子能力逐渐增强, 使酯基周围的电子云密度升高, C=O 吸收峰向高波数移动。

#### 4.3.4 液晶性能分析

##### 1 杯芳烃衍生物的热性能分析

用差示扫描量热法 (DSC) 对合成的对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的热性能进行分析, 其测试数据列入表 3.3, 图 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 分别为六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图。

##### (1) 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

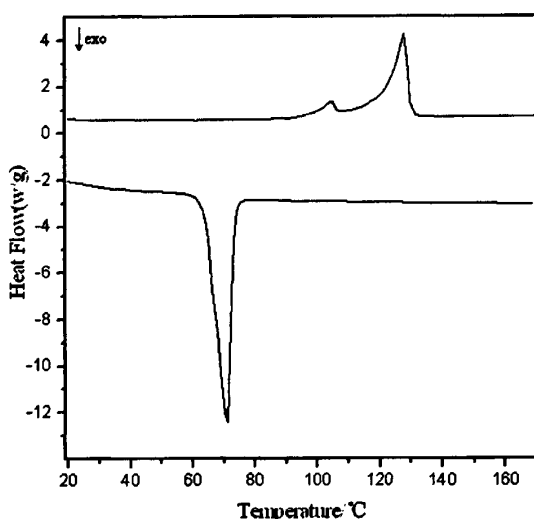


图 4.11 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 4.11 DSC thermograms of six (4-undec-10-enoyloxy-benzoic)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图见图 4.11, 由图可见在吸热和放热过程中均只有一个吸热峰和放热峰, 峰值分别在 130 °C, 71 °C。

(2) 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

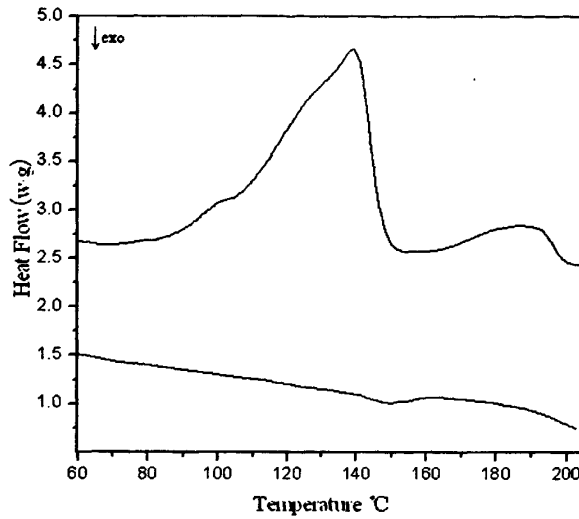


图 4.12 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 4.12 DSC thermograms of six (4-dodecyl-11-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图见图 4.12, 由图可见在吸热过程中出现了两个吸热峰, 峰值分别在 139 °C, 189 °C。在降温过程中没有出现放热峰。

(3) 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

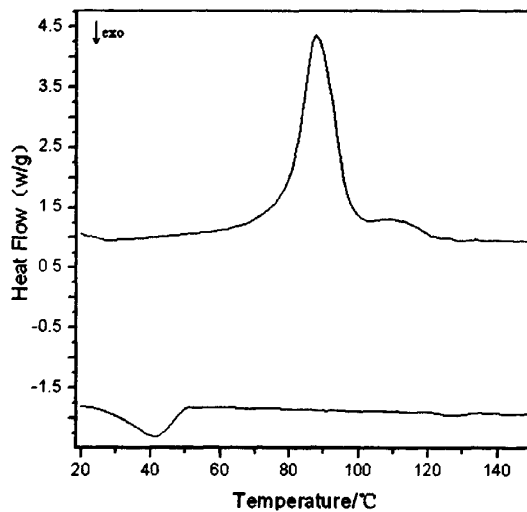


图 4.13 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 4.13 DSC thermograms of six (4-tetradecyl-13-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图见图 4.13, 由图可见在吸热过程中出现了两个吸热峰, 峰值分别在 88 °C, 112 °C。在降温过程中只出现了一个放热峰, 峰值温度在 48 °C。

(4) 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

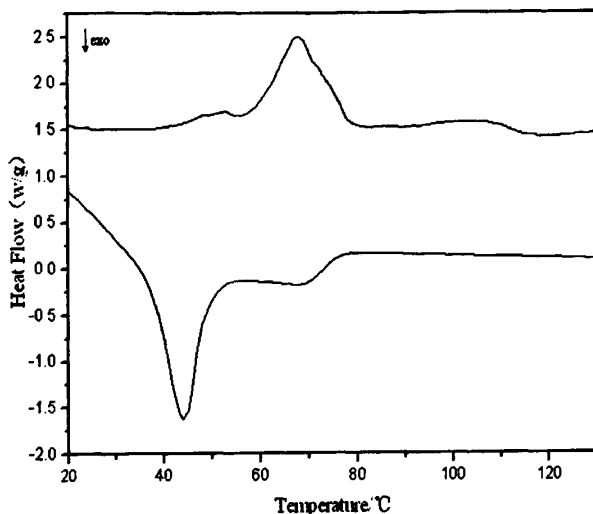


图 4.14 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 4.14 DSC thermograms of six (4-hexadecane-15-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图见图 4.14, 由图可见在吸热过程中出现了两个吸热峰, 峰值温度分别在 68 °C, 104 °C。在降温过程中出现了两个放热峰, 峰值温度分别在 69 °C, 44 °C。

(5) 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯

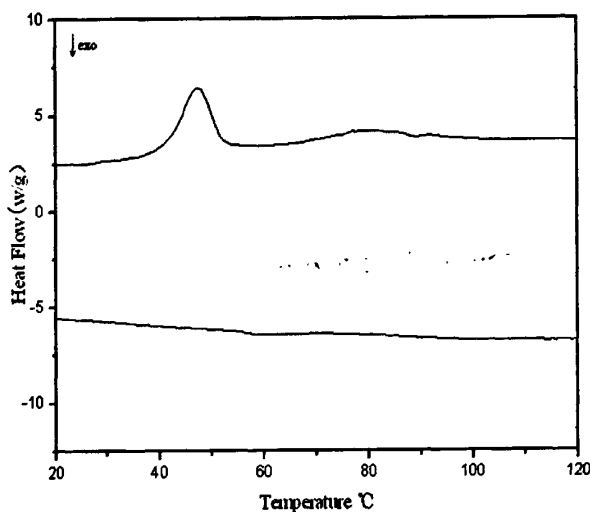


图 4.15 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图

Fig. 4.15 DSC thermograms of six (4-octadecanoic-11-acyloxy-benzoic acid)-tert-butyl-calix[6]arene ester

六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的 DSC 曲线图见图 4.15, 由图可见在吸热过程中出现了两个吸热峰, 峰值分别在 53 °C, 81 °C, 在降温过程中没有出现放热峰。

用差示扫描量热法 (DSC) 对合成的对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的热性能进行分析, 其测试数据列入表 4.3。

表 4.3 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物热分析结果  
Table 4.3 Results of the calix[6]arene's ester derivatives' thermal analysis

化合物		升温/°C			降温/°C		
N	$T_m$	$T_i$	$\Delta T_1$	$T_c$	$T_c$	$\Delta T_2$	
1	130	-	-	70.4	-	-	
2	139	189	50	-	-	-	
3	88	112	24	-	48	-	
4	68	104	36	69	44	25	
5	53	81	28	-	-	-	

( $t_m$  为固态与液晶态之间的转变温度;  $t_i$  为液晶态与液态之间的转变温度;  $t_c$  为液晶态与液态之间的转变温度;  $t_c$  为液晶态与固态之间的转变温度;  $\Delta t$  为液晶态温度区间)

从数据分析可以看出, 只有六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 DSC 测试所得曲线中出现了两个吸热峰和两个放热峰, 六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯只有一个吸热峰和一个放热峰, 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯分别有两个吸热峰和一个放热峰, 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯只有两个吸热峰。

由于在偏光显微镜下观察上述五种物质, 在升温过程中均可以观察到从固态到液晶态再到液态的转变, 在降温过程中也可以观察到从液态到液晶态再到结晶的转变, 所以初步断定为由于该系列杯[6]芳烃衍生物分子量太大, 导致升降温过程中物质分子还来不及重排, 导致相应的焓变在 DSC 曲线上得不到良好的体现。

六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的熔点 ( $t_m$ )、清亮点 ( $t_i$ )、降温时液晶相出现温度 ( $t_c$ )、结晶温度 ( $t_c$ ) 都随着端基烷基链的增加而降低。这是由于它们都具有相同的中心母体及液晶臂结构, 不同之处只有柔性链的长度不同, 随着柔性链上的碳数从 12 到 14 到 16, 再到 18, 分子的柔性逐渐升高, 刚性降低, 使  $t_m$ 、 $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_c$  产生的由高到低的变化。

由于对叔丁基杯[6]芳烃本身分子量很大, 本实验又在羟基一端进行了修饰, 在六个羟基上都连上了柔性链, 使得 DSC 曲线图的曲线并不像一般的小分子化合物具有细窄的尖



峰,而使更类似于高分子聚合物比较平缓的峰。

## 2 含有长柔性链的杯芳烃衍生物的偏光织构分析

六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 POM 下观察,加热至 130 °C 开始熔化,继续加热,样品开始流动,如图 4.16 (b) 所示,继续加热至 170 °C,视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温,当降温至 140 °C 时,样品开始缓慢流动,状态如图 4.16 (c) 所示。降温至 70 °C 时,样品不再流动。

六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 POM 下观察,加热至 139 °C 开始熔化,继续加热,样品开始流动,如图 4.16 (b) 所示,继续加热至 189 °C,视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温,当降温至 130 °C 时,样品显现出颜色并缓慢流动,状态如图 4.16 (c), 4.16 (d) 所示。

六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 POM 下观察,加热至 88 °C 开始熔化,如图 4.16 (a) 所示,随着温度的升高,样品开始流动,在升温至 92 °C 时的状态如图 4.16 (b) 所示;当升温到 112 °C 时,视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温,当降至 96 °C 时视野中样品开始缓慢流动并显现出颜色,见图 4.16 (c),随着温度的降低,出现了类似于聚合物的比较粘的状态,如图 4.16 (d) 所示,最后在 48 °C 时出现结晶并不再流动。

六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 POM 下观察,加热至 68 °C 开始熔化,如图 4.16 (a) 所示,随着温度的升高,样品开始流动,在升温至 92 °C 时的状态如图 4.16 (b) 所示;当升温到 108 °C 时,视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温,当降至 81 °C 时视野中样品开始缓慢流动并显现出颜色,见图 4.16 (c),随着温度的降低,出现了类似于聚合物的比较粘的状态,如图 4.16 (d) 所示,最后在 40 °C 时出现结晶并不再流动。

六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯在 POM 下观察,加热至 53 °C 开始熔化,如图 4.16 (a) 所示,随着温度的升高,样品开始流动,在升温至 69 °C 时的状态如图 4.16 (b) 所示;当升温到 81 °C 时,视野完全变黑。然后从高于清亮点的某一温度开始降温,当降至 65 °C 时视野中样品开始缓慢流动并显现出颜色,见图 4.16 (c),随着温度的降低,出现了类似于聚合物的比较粘的状态,如图 4.16 (d) 所示,最后在 38 °C 时出现结晶并不再流动。

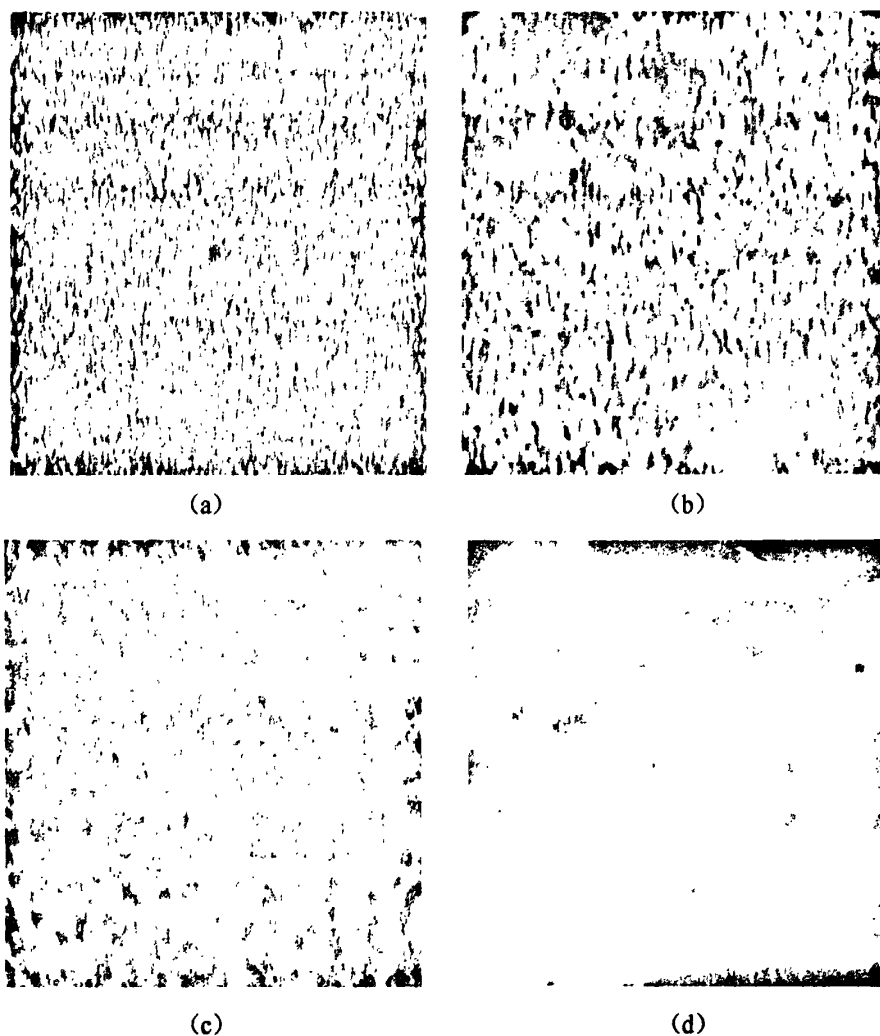


图 4.16 对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的偏光照片

Fig. 4.16 Polarized optical micrographs of p-tert-butyl-calix[6]arenes' derivatives

#### 4.4 本章小结

本章主要目的是设计合成含脂肪酸链的对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物,对其结构进行表征,并对其液晶性能进行分析。

本章主要将含脂肪酸的基元引进对叔丁基杯[6]芳烃,首先将十一烯酰氧基苯甲酸引入对叔丁基杯[6]芳烃,并通过红外测试, DSC 测试, POM 测试对其结构及性能进行表征,在发现该衍生物具有液晶性能之后,又将十二烷基酰氧基苯甲酸, 十四烷基酰氧基苯甲酸, 十六烷基酰氧基苯甲酸, 十八烷基酰氧基苯甲酸一系列的基元引入对叔丁基杯[6]芳烃,通过红外及核磁测试表征证明所得产物符合分子设计,通过对其对叔丁基杯[6]芳烃衍生物的热性能分析和偏光织构分析可知,这五种对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物均体现出了液晶性能。六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯,六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔

丁基杯[6]芳烃酯, 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯的熔点分别 130 °C, 139 °C, 88 °C, 68 °C, 53 °C; 液晶区间在 28~50 °C。

对叔丁基杯[6]芳烃本身的熔点很高, 考虑用含有长柔性链的基团修饰羟基一端, 可以得到熔点较低的杯芳烃衍生物。本系列衍生物的熔点均在 53~130 °C 之间, 这为杯芳烃衍生物在低熔点方面的应用提供了条件。

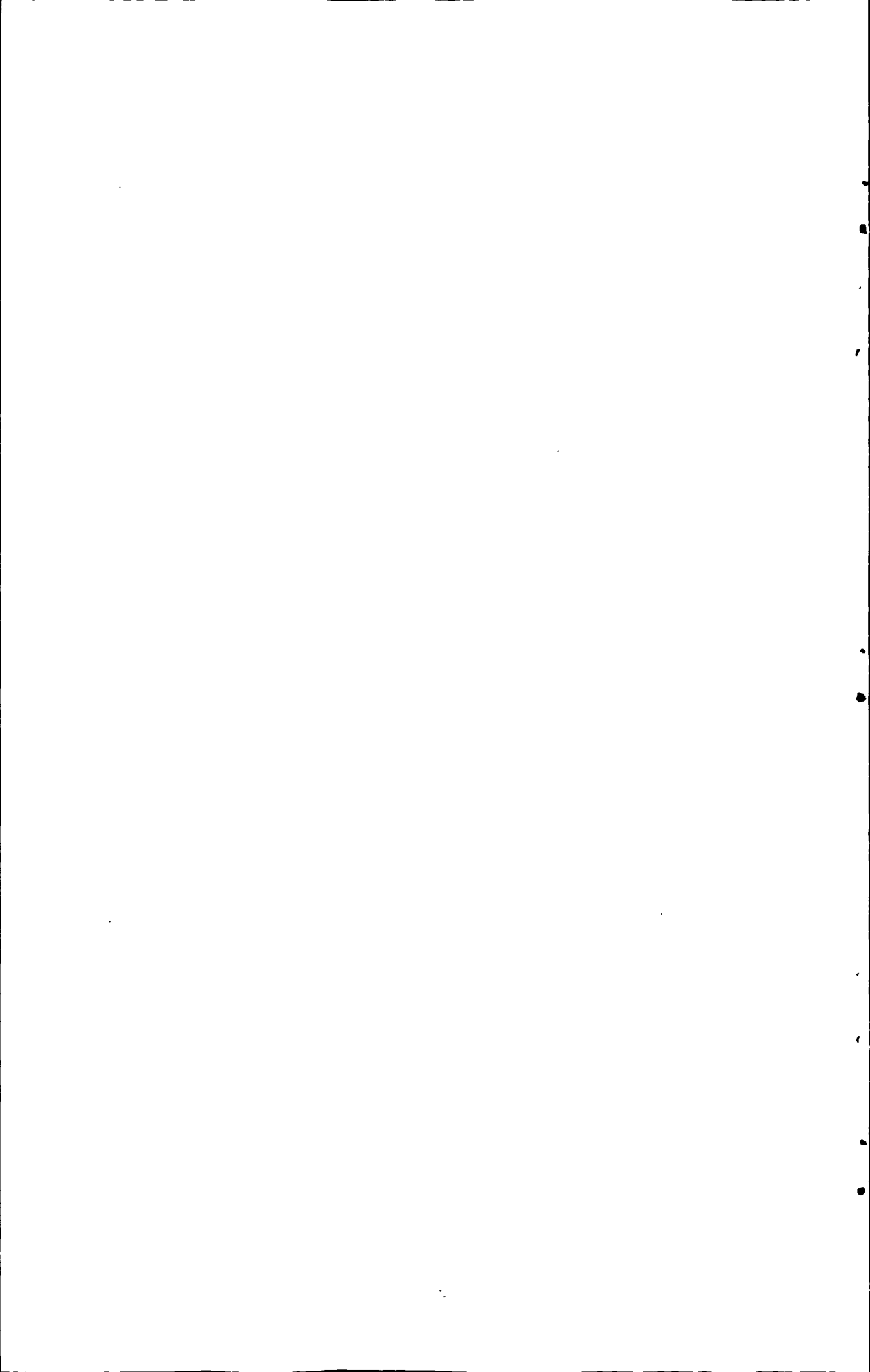
## 第5章 结论

一. 本论文首先合成了对叔丁基杯[6]芳烃, 去叔丁基杯[6]芳烃, 对甲氧基杯[6]芳烃, 并对其结构进行了表征, 它们的熔点分别为 379 °C, 386 °C, 368 °C, 最高产率分别为 80.2%, 50.2%, 16.9%。

二. 本论文设计与合成了含有液晶臂的具有液晶性能的对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物, 包括含有液晶臂的六(丁二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(己二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(癸二酸胆甾醇单酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯。丁二酸胆甾醇单酯及其对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物没有液晶性能, 熔点为 198 °C, 热失重达 5% 的温度分别为 215 °C; 己二酸胆甾醇单酯, 癸二酸胆甾醇单酯及它们的衍生物均具有液晶性能, 熔点分别为 144 °C, 127 °C, 液晶区间在 28~51 °C 之间。热失重达 5% 的温度分别为 279 °C, 291 °C。

三. 本论文设计合成了含有长柔性链的六(十一烯酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十二烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十四烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十六烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯, 六(十八烷基酰氧基苯甲酸)对叔丁基杯[6]芳烃酯。这五种对叔丁基杯[6]芳烃的衍生物均体现出了液晶性能。它们的熔点分别 130 °C, 139 °C, 88 °C, 68 °C, 53 °C; 液晶区间在 28~50 °C。

上述液晶化合物的结构均通过红外光谱和核磁共振谱的表征, 符合分子设计。这七种液晶化合物在国内外均未见报道。



## 参考文献

1. Omar O, Ray A K, Hassan A K, Davis F. Resorcinol calixarenes: Langmuir Blodgett films and optical properties [J], *Supramolecular Science*, 1997, 4(3): 417-421.
2. Memon S, Yilmaz M. Synthesis and complexation studies of 1,3-dialkylated p-tert-butyl calix[4]arene telomers [J], *Reactive & functional polymers*, 2000, 44(3): 227-233.
3. Strobel M, Kita-Tokarczyk K, Taubert A, Vebert C, Heiney P A, Chami M, Meier W. Self-assembly of amphiphilic calixarenes in aqueous solution [J], *Advanced Functional Materials*, 2005, 16(2): 252-259.
4. Arduini A, Ferdani R, Pochini A, Secchi A. Synthesis of upper rim covalently linked double calix[6]arenes [J], *Tetrahedron*, 2000, 56(43): 8573-8577.
5. Baeyer A. In *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic* [J], *Ber*, 1872, 5: 1094-1099.
6. Backeland, L.H.U.S. Patent 942, 699, October, 1908.
7. Zinke A, Ziegler E. Synthesis of Calixarenes [J], *Ber*, 1944, 77: 264-273.
8. Kämmerer H, Happel G, Caesar F. The formation of endo-complexes between calixarenes and amines [J], *Makromol.Chem*, 1972, 18: 162-179.
9. Happel G, Mathiasch B, Kämmerer H. Synthesis and properties of complex of calixarenes [J], *Chem*, 1975, 176: 3317-3334.
10. 万影, 于剑英. 杯芳烃及其应用[J], *国外建材科技*, 1996, 17(4): 73-77.
11. 郭兵, 冯亚青. 新型主体分子—杯芳烃的研究进展[J], *合成化学*, 2000, 8(5): 395-397.
12. Gutsche C D, Dhawan B, Leonis M, Steward D. P-tert-Butyl-calixarene [J], *Org Synth*, 1990, 68: 238-249.
13. Munch J H, Gutsche C D. The formation of endo-complexes between calixarenes and amines [J], *Org Synth*, 1989, 68: 238-242.
14. Dhawan B, Chen S I, Gutsche C D. Synthesis of fully lower-rim, carbonate-bridged calix[8]arenes and their curing behavior [J], *Makromol. Chem*, 1987, 188: 921-933.
15. Gutsche C D, Dhawan B, No K H. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol [J], *Muthukrishnan, Am Chem Soc*, 1981, 103: 3782.
16. Gutsche C D. *Calixarenes* [J], *The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England*,

- 1989, 82: 2237-2239.
17. Knop A, Böhmer V, Pilato L A. Characteristics of Step Polymerization [J], Pergamon Press, Oxford, 1989, 23: 611-647.
  18. Nakamoto Y, Ishida S. Regioselective double intramolecular bridging of p-tert-butyl calix[7]arene [J], Makromol.Chem.Rapid Commun, 1982, 3: 705-709.
  19. Lubitov I E, Shokova E A, Kovaley V. Ion-Selective Electrodes Based on Adamantyl calix[4,8]arenes for the Determination of Alkali Cations [J], Stnlett, 1993, 42: 647-648.
  20. Gutsche C D, Pagoria P F J. One step facile synthesis of bromo calix[n]arenes [J], Org.Chem, 1985, 50: 5795-5802.
  21. Asfari Z, Vicens J. Double Crowned Calixarenes in the 1,3-alternate Conformation as Cesium-selective Carriers in Supported Liquid Membranes [J], Analytical Chemistry, 1995, 67: 3133-3139.
  22. Asfari Z, Vicens J. Calix[7]arenes from 4-methyl-or 4-ethylphenols and formaldehyde [J], Chem. Rapid Commun, 1989, 10: 181-183.
  23. Hayes B T, Hunter R F J. Phenol-formaldehyde and allied resins, VI: Rational synthesis of a cyclic tetranuclear p-cresol Novolak [J], Appl.Chem, 1958, 8: 743-748.
  24. 唐星华, 卢雪然, 陈远萌. 杯芳烃及其合成方法[J], 南昌航空工业学院学报, 1997, 11(2): 84-92.
  25. Paulus E, Böhmer V, Goldman H, Vogt W J. Synthesis of p-tert-butyl thia calix[n]arenes from a sulfur-bridged acyclic dimer of p-tert-butylphenol [J], Chem. Soc, Perkin Trans, 1987, 2: 1609-1613.
  26. Böhmer V, Liebigs A. Special Calixarenes by Directed Synthesis [J], Recueil, 1997(10): 2019-2030.
  27. Böhmer V, Chhim P, Kämmerer Makromol H. A new synthetic access to cyclic oligonuclear phenolic compounds [J], Chem, 1979, 180, 2503-2506.
  28. Böhmer V, Marschollek F, Zetta L J. Calix[4]arenes with four differently substituted phenolic units [J], Org.Chem, 1987, 52: 3200-3205.
  29. Mendoza J, Nieto, P M. Prados P, Sanchez, C. Conformational Freezing of p-tert- Butyl calix[6]arene in the Cone [J], Tetrahedron, 1990, 46: 671-676.
  30. No K, Hwang, K L, Bull K. Other recent examples of convergent procedures include the

- 2+2 reaction to give a calix[4]arene with an AABB substitution pattern [J], Chem.Soc, 1993, 14: 753-759.
31. Böhmer V, Merkel L, Kunz U J. Synthesis of calixarenes and thiacalixarenes [J], Chem. Soc, 1987(287): 896-897.
32. 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学-合成受体的分子识别与组装[M], 南开大学出版社, 2003, 238-299.
33. 余晓冬, 吴采樱. 杯芳烃构象力学研究[J], 高等学校化学学报, 1998, 19(9): 1492-1494.
34. Andreetti G D, Ungaro R, Pochini A. Crystal and molecular structure of a crown-bridgedp-t-butyl-calix[4]arene (1:1) pyridine complex, Host-guest interaction model based on molecular mechanics analysis [J], Chem. Commun, 1979, 32: 1005-1007.
35. Gutsche C D, Dhawan B, Levine J A, Bauer L. Calixarenes Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes [J], Tetrahedron, 1983, 39: 409-426.
36. 郭勋, 刘芳. 杯芳烃衍生物研究进展[J], 有机化学, 2005, 25(9): 1021-1028.
37. 王建红, 曹端林, 胡志勇. 杯芳烃对中性分子识别的最新研究进展[J], 天津化工, 2007, 21(5): 10-12.
38. 高博, 冯亚青. 杯芳烃包结作用的研究进展[J], 有机化学, 2004, 24(7): 713-721.
39. Atsushi L, Shinkai S. Control of self-aggregation of fullerenes by connection with calixarenes [J], Chem. Rev, 1997, 97: 1713-1734.
40. 黄志兵, 李来生. 荧光法研究对二甲氨基甲基杯[8]芳烃与二苯胺磺酸钠包结作用[J], 光谱学与光谱分析, 2005, 25(4): 591-593.
41. Mckerverey M, Seward M. Synthesis and x-ray crystal structure of a calix[4] arene tetracarboxylate-acetonitrile (1:1) clathrate [J], Org. Chem, 1986, 51: 3581-3584.
42. 张拥军, 涂光中, 曹维孝. 磺化杯芳烃与二苯胺重氮盐的包结物[J], 高等学校化学学报, 2003, 24(1): 151-154.
43. 王良御, 廖松生. 液晶化学[M], 北京: 科学出版社, 1988, 15-18.
44. 周其凤, 王新久. 液晶高分子[M], 北京: 科学出版社, 1994, 1-116.
45. 马建标, 李晨曦. 功能高分子材料[M], 北京: 化学工业出版社, 2000, 259-290.
46. Reinitzer F, Wiener M. Synthesis and characterization of a novel cholesteric liquid crystalline containing carboxyl group [J], Chem, 1888, 9: 421-441.



47. Lehmann O, Physik Z. Research into the liquid crystal [J], Chem, 1889, 4, 462-477.
48. Friedel G. The mesomorphic states of matter [J], Physique, 1922, 18: 273-474.
49. Wiener O. Theory of Refraction Constants [J], Ber, 1909, 61: 113-118.
50. Bose E. Physical Properties of Liquid Crystals [J], Phys, 1907, 8: 513-558, 1908,9: 196-258; 1909, 10: 230-262.
51. Grandjean V. The research on the continuous theory of liquid crystal [J], Phys, 1911, 12: 1011-1125.
52. Kast W. Anisotropy of fluid crystals in relation with dielectrical [J], Physique, 1923, 73: 145-152.
53. Ossen C W. The theory of liquid crystals [J], Trans. Faraday. Soc., 1933, 29: 883-997.
54. Kast W, Vorlander D. The dielectric constant of liquid crystals [J], Chem., 1933, 56: 90-112.
55. Vorländer D, Brown G H, et al. The mesomorphic state-liquid crystals [J], Chem. Review, 1957, 57: 1049-1058.
56. Schadt M, Ferguson J L. A solidified liquid crystal cellulose film comprising crystal particles of colloidal dimensions [J], Mol. Cryst, 1966, 1: 293-307.
57. 赵燕, 刘骞峰. 液晶材料的分类, 应用及其发展状况[J], 中国科技信息, 2007, 24(2): 143-145.
58. 王新久. 液晶的结构, 缺陷与织构[J], 液晶与显示, 1996, 11(1): 1-16.
59. Ungaro R, Pochini A, Andreotti G D. Solid state studies on p.t-butyl-calix[6]arene derivatives [J], Inclusion Phenom, 1985, 3: 35-48.
60. Shinkai S J, Koreishi H, Ueda K J. Molecular recognition of calixarene-based host molecules [J], Chem Commun, 1986, 46: 233-238.
61. Shinkai S J, Mori S J, Koreishi H J. On the prerequisites for the formation of solution complexes from [60] fullerene and calix[n]arenes [J], Am Chem Soc, 1986, 108: 2409-2412.
62. Gutsche C D, Lee-Gin Lin. The synthesis of functionalized calixarenes [J], Tetrahedron, 1986, 42: 1633-1640.
63. 武长城, 李兰英, 张栋, 宋惠. 丁二酸单胆固醇酯的合成研究[J], 天津工业大学学报, 2005, 24(6): 27-33.

64. 李增余. 热分析[M], 北京: 清华大学出版社, 1987, 78-192.
65. 刘振海. 分析化学手册-热分析[M], 北京: 化学工业出版社, 1994, 221-239.
66. 柳志欣. TDE-85 环氧树脂的合成与应用[J], 工程塑料应用, 1983, 1: 9-12.
67. 刘振海. 热分析导论[M], 北京: 化学工业出版社, 1991, 38-52
68. 神户博太郎. 热分析[M], 刘振海译, 北京: 化学工业出版社, 1982, 115-137.



## 致 谢

感谢对我论文给予极大帮助的姚丹姝老师。姚老师治学严谨，平易近人，在我论文选题和写作过程中提出了重要的指导意见和建议，在此论文完成之际，谨向导师表示最诚挚的谢意。

在实验过程中，得到了教研组张宝砚、胡建设、孟凡宝、何晓智、田梅、周爱娟、王宏光等老师的无私帮助和大力支持，以及王芳芳、姜宇、化栋、吕双等师兄师姐及师弟师妹的热心协助，谨在此表示最诚挚的感谢！

感谢所有关心和给予我帮助的朋友们。

