

摘要

基于 2, 2'-二取代联萘模板的光学活性化合物在不对称催化、分子识别、分子自组装和新型光电功能材料等领域有着广阔的应用前景。含一个联萘单元的手性向列液晶已被报道, 并用于诱导合成出具有单一螺旋方向的导电聚乙炔材料。实验室前期合成了一些基于联萘模板的分子内双螺旋化合物, 这些化合物由于其独特的结构和纯的光学活性, 在光电功能材料等方面具有潜在的应用价值。因此, 本文设计对双螺旋结构进行选择性的修饰, 引入致晶基元得到的双螺旋衍生物目标分子可能具有独特的液晶性能, 并且作为潜在的新型光电功能化合物在应用方面可能有所突破。

第二章主要介绍了双螺旋母体(*R,P*)-**20** 和(*R,P*)-**21** 的合成。通过手性高度稳定的(*R*)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘为模板引入手性源, 以空间定位性良好的间苯为连接桥, 控制反应条件使之尽可能有利于分子内关环反应的进行, 最后以较好的收率得到了双螺旋母体化合物。根据方便、经济的原则, 我们设计了两条不同的路线分别来合成(*R,P*)-**20** 和(*R,P*)-**21**。

在第三章, 我们设计并方便地合成了一些结构简单的致晶片段。芳基硼酸片段 **28** 不易被分离提纯, 考虑到杂质大都是格氏试剂体系引入的烃类物质, 对下一步的 Suzuki 偶联反应不会产生影响, 可以直接将它用于下一步反应。致晶片段 **31** 和 **33** 的末端都被引入叠氮基, 方便下一步 Sharpless 反应的进行。

论文第四章介绍了目标化合物的合成。其中 **16** 是通过芳基硼酸 **28** 与(*R,P*)-**21** 直接进行 Suzuki 偶联反应得到。我们先利用 Sonagashira 偶联反应在(*R,P*)-**20** 上引入端位炔, 得到中间 **35**, **35** 分别与致晶片段 **31**、**33** 通过 Sharpless 反应得到目标化合物 **17** 和 **18**。**17** 与对甲苯胺反应, 引入新的致晶基元, 得到另一个双螺旋衍生物 **19**。

本文当中重要的中间体和目标化合物都经过 IR、¹H NMR、¹³C NMR 和 DEPT 组合测定得到确认。

关键词: 联萘模板; 致晶基元; 双螺旋; 合成

Abstract

The optically active compounds that were synthesized from 2, 2'-disubstituted binaphthyl template have a broad application prospects in asymmetric catalysis, molecular recognition, molecular self-assembly and new optoelectronic functional materials. Chiral nematic liquid crystals (N*-LC) with one binaphthyl unit have been reported and used to induce synthesis of conductive polyacetylene materials with one single helical direction. We synthesized a number of intramolecular double-helix compounds from chiral binaphthyl template in our preceding research work. These compounds have potential applications to photoelectric functional materials because of their unique structure and pure optical activity. Therefore, selective modification of the double-helix structure was described, a series of LC-induced primitives were introduced, and the target compounds which contain double-helix structure were obtained. These target compounds may have special liquid crystal properties, and may be a breakthrough as potential new photoelectric functional compounds.

The second chapter focuses on the synthetic method of double-helix parent compounds (*R,P*)-**20** and (*R,P*)-**21**. (*R*)-2, 2'-dihydroxy-1, 1'-binaphthyl with highly stable chiral configuration was employed as structural template to introduce chiral source, *m*-phenylene who has a good spatial orientation was used as the bridge for connection, and the reaction condition was controlled to make it benefit to intramolecular cyclization as far as possible. Finally, we obtained double-helix parent compounds in a good yield. According to convenient and economical principles, we designed two different routes to synthesize (*R,P*)-**20** and (*R,P*)-**21** respectively.

A number of LC (liquid crystal)-induced segments with simple structure were designed and easily synthesized in the third chapter. Purification for aryl boronic acid segment **28** is not easy, while the impurities which mostly come from Grignard reagent system are hydrocarbons should be taken into account. In the next step, the Suzuki coupling reaction will not be adversely affected by these inactive impurities. So the residue was directly used for next step. Azide was introduced in LC-induced segments **31** and **33**, so that Sharpless reaction for next step could proceed smoothly.

The fourth chapter of this paper describes the synthesis of target compounds. Being included, **16** was obtained directly by Suzuki coupling reaction for aryl boronic acid **28** and (*R,P*)-**21**. Firstly terminal alkynyl was introduced in (*R,P*)-**20** through Sonagashira coupling reaction, while the intermediate **35** was synthesized. Then the

target compound **17** was obtained by Sharpless reaction for **35** and the LC-induced segment **31**, **18** was obtained by Sharpless reaction for **35** and **33**. Another double-helix derivative **19** which contains a new LC-induced primitive was synthesized from **18** and p-toluidine.

Important intermediates and target compounds synthesized in this paper were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and DEPT.

Key Words: Binaphthyl template; LC-induced primitive; Double-helix; Synthesis

第 1 章 绪 论

由于双螺旋的 DNA 具有极其重要的生物学意义，化学家们设想：能不能从化学角度模拟合成出类似的螺旋分子，进而实现对双螺旋的 DNA 及其类似物的合成？这是一个激动人心的设想，但却也是一个相当困难的工作。近年来，螺旋分子的独特的结构以及这类化合物作为光电材料的应用潜力，也已经引起人们对这种结构的物质的极大关注。上世纪九十年代以来，关于螺旋结构分子的研究已经逐渐成为合成化学和材料化学领域的一个研究热点。而有关双螺旋化合物在液晶材料领域研究的报道却罕有。基于联萘酚模板的分子内双螺旋化合物因其具有的光学活性和独特的双螺旋结构可以作为合成新型手性液晶材料的前驱母体。

1.1 双螺旋化合物

DNA 双螺旋分子结构揭示，DNA 就像是螺旋形的楼梯，磷酸和糖基交叉排列为双链，组成楼梯两边的扶手；四种碱基互相配对，组成一级级楼梯的踏板。一旦其中一条链(一侧扶手)上的碱基序列被确定下来，那么另一条链上的碱基也就随之确定，形成非常紧凑稳固的双螺旋结构。这启示我们双螺旋不仅仅具有形式上的美，更有它内在的魅力。一方面，如何通过化学方法在实验室“制造”出结构优美的双螺旋分子依然是有机合成化学和结构化学领域的一个重要挑战^[1-3]。另一方面，独特的结构决定了独特的性质。双螺旋化合物及其衍生物在分子构型、分子手性识别、液晶材料和传感材料等方面有着潜在应用前景^[4-7]。

1.1.1 螺旋结构概述

不仅是 DNA，生物界中许多其它天然聚合物，如多糖类，核酸类和一些多肽类化合物都同样存在着手性和螺旋性。

Cahn^[8] 等在他的代表性论文中写到：“螺旋具有三个基本特征：一个是轴，一个是螺旋特性(也就是它的空间螺旋方向)，另一个是斜度(也就是 the ratio of axially linear to angular properties)”。由此可见，螺旋性是一种特殊的手性。根据螺旋化合物螺旋特性的不同，可以将其分为具有右手螺旋(*P*: plus)和具有左手螺旋(*M*: minus)结构的螺旋化合物两大类。

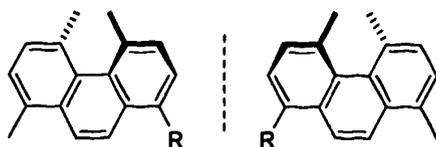
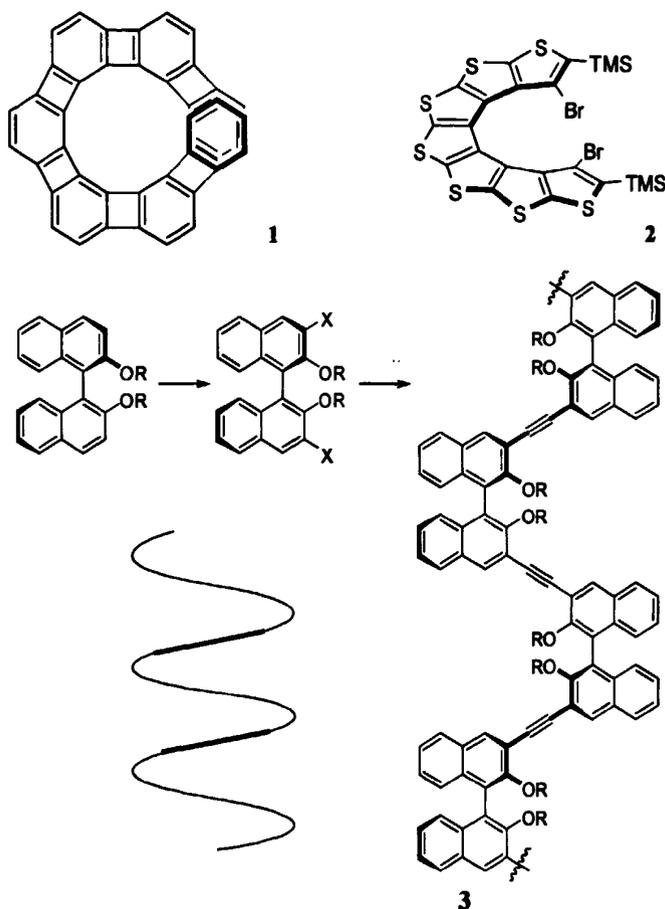


图 1.1 非衍生物的螺旋结构

分子螺旋结构的形成，空间位阻因素是主要原因之一。例如，稠环芳烃化合物菲的三个苯环在同一平面上，但 4, 5 位引入两个甲基后，因为甲基的体积较大，两个甲基不能同时容纳在环所在的平面内，所以一个甲基在另一个的上面，这样就引起了环平面的扭曲，使整个分子像螺丝中的一圈，既没有对称面，也没有对称中心，从而形成了具有特殊手性的螺旋结构^[9]。

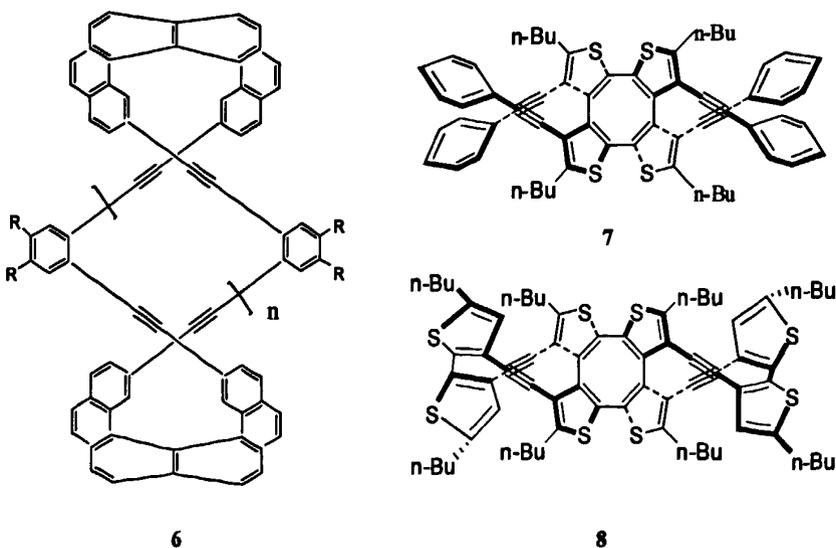
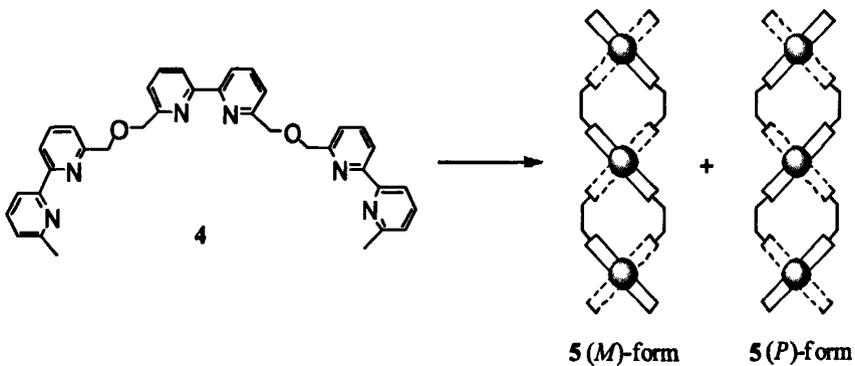
螺旋结构作为一种稳定的构象在自然界中普遍存在的。然而至今在实验室合成这种结构优美的分子还比较困难，虽然化学家们通过不同的途径合成了一些具有螺旋结构的分子，但数量还非常有限，而且目前所获得的螺旋分子大部分为外消旋混合物，只有少量是光学纯的。根据螺旋方向上链的数目，螺旋分子被分为单螺旋分子、双螺旋分子和多螺旋分子几种情况，例如，DNA 是双螺旋分子。



关于单螺旋分子的合成和应用研究，也已经有一些报道。Vollhardt 及其合作者报道了第一个具有螺旋手性的[7]-phenylene 1 的合成，[n]-phenylenes 包含交替的 n 个苯环与 n-1 个环丁二烯结构。当 n > 5 时，分子结构因为立体效应产生螺旋手性。当 n = 7 时，首尾两个苯环在纸面上的投影重叠，即螺旋一周，这已经通过 NOE 谱得到验证^[10]。此外，他们还报道了[8]-, [9]-phenylene 的合成^[71]。Katz 等设计并合成了由稠环芳烃构成的单螺旋分子^[11]。在 2000 年，Rajca 及其合作者合成了一类新型的噻吩环低聚物，分子内噻吩环交叉共轭而具有螺旋手性^[12]。

Slaven 等以联萘酚衍生物为母体，以炔键为联接桥，合成了单螺旋分子 **3**。这里，作为手性源的起始原料联萘衍生物的立体构型决定了 **3** 的螺旋手性^[13]。这些物质是潜在的新型非线性光学传导材料，在不对称催化领域的应用研究已被报道，也可以作为超分子化学中分子识别的主体。

有关双螺旋分子的合成和应用研究的报道相对较多。合成双螺旋结构的一种行之有效的方法是利用具有特定官能基的链状分子与金属离子进行络合自组装 (self-assemble)。其中链状分子可以作为络合主体，含有路易斯碱授体原子，也可以是氢键授体等。上个世纪八十年代末，Lehn 等^[14]设计并合成了具有三个联吡啶单元的链状分子 **4**，并利用它与 Cu(I) 或者 Ag(I) 络合，合成了具有双螺旋结构的配合物 **5**，也可以被称为双股双螺旋配合物 (helicates)。在它们的结构中，作为配合物主体的两条链缠绕着金属离子产生配位，从而自组装成左旋和右旋的三核配位双螺旋分子。这种由链状分子和金属离子的络合反应引起的自组装被称为螺旋化。然而，采用这种方法合成的双螺旋化合物都是以外消旋体的形式存在，因此，无法直接对它们进行光学性能方面的测试。



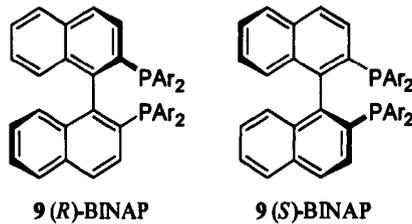
许多文献报道，具有 D_2 -对称轴的分子内双螺旋化合物，由于其独特的结构特征和特殊的光学性质，将有可能在液晶材料等领域得到应用^[15-18]。近年来，对

这类化合物的合成和应用研究成为有机化学和材料化学的研究热点。虽然在实验室合成这种分子内具有双螺旋结构的化合物还比较困难，但一些化学家的研究已取得了一些重要进展。以下是几个成功的合成例子。如 Fujita 等^[19]以乙炔键为连接桥，成功合成了具有分子内双螺旋结构的环芳化合物 **6**。但是合成这样一个化合物所用的步骤非常长，并且只得到了一个对映异构体。最后一步反应的收率还不到 3%。Marsella 的研究组^[20]报道了双螺旋化合物 **7** 和 **8** 的合成，此类含噻吩环的新型芳香螺旋化合物在分子电磁子和光电材料方面展现了良好的应用前景。

1.1.2 基于联萘模板的双螺旋化合物

以手征性高度稳定的前体为模板构筑光学活性化合物是不对称合成的重要思想之一。这一新概念的思想基于：保持构型的模板在反应过程中百分之百的控制不对称过程的发生，从而立体专一性地获得光学纯的产物。

手性联萘衍生物最早是作为手性配体被报道，并且长期以来，有关这类化合物在不对称催化领域的研究报道数见不鲜。如 Noyori 发明的以手性双膦 BINAP **9** 为代表的配体分子，可以通过与合适的金属配位形成一系列具有新颖结构和良好效果的手性催化剂^[21]。自二十世纪八十年代以来，Noyori 的研究成果在日本被大规模运用，用于生产香料和香味薄荷醇。后来，在抗炎镇痛药物(S)-萘普生的生产过程中也得到应用^[22]。BINAP 在科学研究和工业生产中的成功应用使化学家们对联萘类手性膦配体的研究兴趣经久不衰。



早在 1963 年，Cooke 和 Harris 研究了光学活性的 1, 1'-联萘[(R)-或(S)-**10**]的外消旋作用的动力学机制^[23]，如图 1.1 所示。他们发现在 50 °C 时，**10** 的外消旋作用半衰期是 14.5 min, $\Delta G^\ddagger = 23.5 \text{ Kcal/mol}$ 。1971 年，Pincock 发现对 **10** 的熔融态进行结晶可以自发地产生光学活性的 R-或 S-对映异构体。Pincock 做了两百次结晶实验，发现产生优势的 R-或 S-异构体的几率是相等的^[24]。

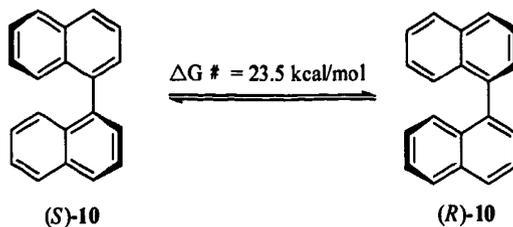
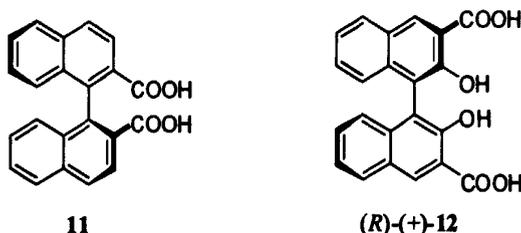
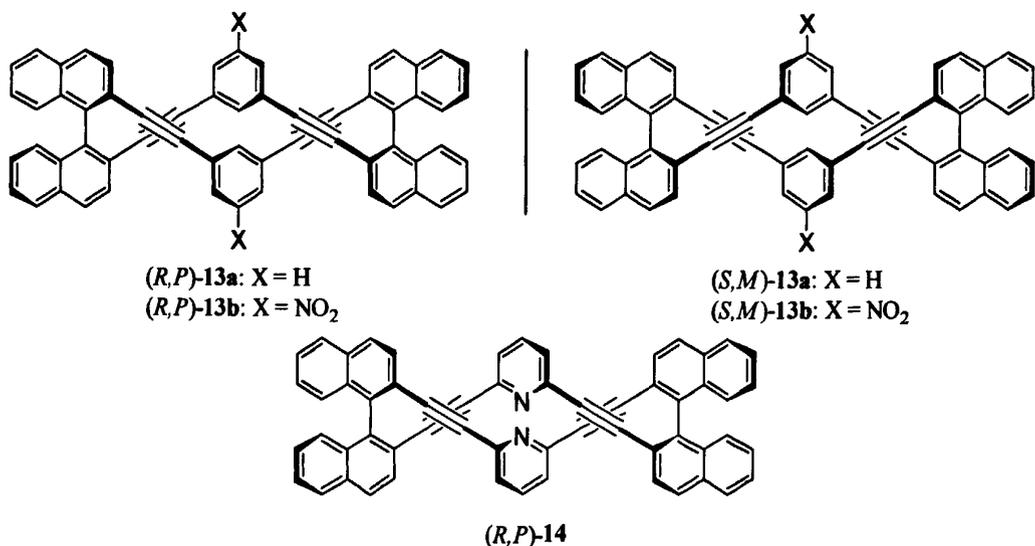


图 1.2 化合物 **10** 的消旋化的动力学机制

当 **10** 的 2, 2'-位被引入一定大小的取代基时, 1, 1'-联萘的手性构型变得非常稳定。例如, 在 DMF 中, (*S*)-**11** 即便是在 175 °C 的高温下也不发生外消旋化^[25]。Yamada 等则通过对 (*R*)-(+)-**12** 进行 X-射线衍射分析, 并运用化学沟通法与其它联萘衍生物分子进行比较确定了它的绝对构型^[26]。在 (*R*)-**12** 中, 两个萘环所夹的二面角约为 77 度。由于 2, 2'-二取代-1, 1'-联萘衍生物在手性构型上的高度稳定性, 它们已经被广泛应用于许多不对称过程的控制, 并在有机合成中显示出许多独特的手性特征。如 Cram 的研究结果表明手性联萘冠醚可以有效地对外消旋的苯基昔氨酸酯进行拆分。并且在一些特定的 Michael 加成反应中加入手性联萘冠醚可以增加对映选择的可利立体化学因素, 对映体的选择性几乎达到 100%。若没有加入手性联萘冠醚则趋向形成外消旋的加成产物。

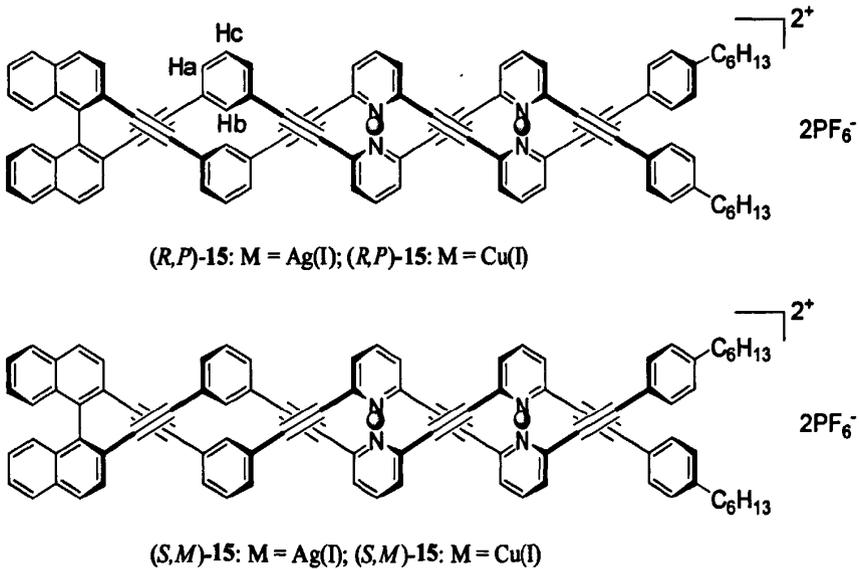


分子内双螺旋化合物在合成上本来就具有相当的难度, 要同时得到旋光活性的对映异构体更是难上加难。在 2002 年, 安德烈和 Otera 等^[27]利用单一手征性的 (*R*)-和 (*S*)-2, 2'-二乙炔基联萘为构型模板, 以空间定向性良好的间二取代苯为连接桥, 分别合成了具有相反螺旋手性的分子内双螺旋化合物 (*R,P*)-**13** 和 (*S,M*)-**13**。这里, (*R,P*)-**13** 和 (*S,M*)-**13** 是一对光学活性的对映异构体。旋光度测定、圆二色谱分析和 X-射线单晶衍射证明了它们具有分子内双螺旋结构。这是首例以对映异构体的形式报道的分子内双螺旋化合物, 在不对称合成领域有着十分重要的意义。此外, 他们还进一步引入吡啶单元作为连接桥, 成功地合成了具有类似结构的手性螺旋化合物 **14**^[28]。



把可作为配体的两条分子链索连接在同一手性模板上，然后与金属离子发生络合反应，可以得到单一螺旋手性的链状扩张的双螺旋化合物。Otera 和安德烈等在(R)-和(S)-1, 1'-联萘的 2 和 2'-位连接上含有吡啶单元的芳炔链索分别合成了纯的旋光异构配体，然后分别与 Ag(I)和 Cu(I)进行络合，立体专一性地获得了互为对映异构体的配合物(R,P)-15 和(S,M)-15。结构分析证明(R,P)-15 和(S,M)-15 具有相反的螺旋方向^[29]。在 15 的结构中，具有配位效果的两条链缠绕着金属离子产生配位，不同构型的旋光配体分别自组装成右旋(P: plus)和左旋(M: minus)的双核配位双螺旋化合物。在这里，联萘模板的手性决定了双螺旋配合物的螺旋方向。

在暗室里，室温下把 AgPF₆ 的四氢呋喃溶液分别加入到(R)-和(S)-配体的四氢呋喃溶液中，马上产生了白色的沉淀。通过对 15 和相应配体的氢谱进行比较，可以发现 Ha, Hc 的化学位移明显地向高场移动，Hb 向低场移动。这是由于 Ha, Hc 处于联萘基团的屏蔽区，而 Hb 的化学位移因为链索上苯基的去屏蔽作用而向低场移动。这些都证明了配体中的两条链索与 Ag(I)配位后被固定了。另外，通过对配体与配合物 15 的旋光度和圆二色谱进行比较，以及圆二色谱滴定试验都证明了双核配位双螺旋结构的存在。



1.2 液晶化合物

众所周知，物质的基本状态有气态、液态和固态，并且三态之间在一定的条件下可以互相转变。但随着人们对物质状态认识的不断深入，发现某些具有特殊结构的物质从三维有序的晶体加热转变至无序的液体时，会经过一个“中介态”——液晶态。我们把晶体转变为液晶态时的温度称为熔点(Melting Point)，把由液晶态转变为各相同性的液体时的温度称为清亮点(Clearing Point)。顾名思义，液晶是“液态晶体”的简称，通常所说的液晶态指的是物质在一定的温度范围内所呈

现的一种性质介于各向同性的液体和完全有序的晶体之间的过渡状态^[30]。但有时一定浓度范围的某两种或多种化合物(包括溶剂在内)的混合体系也呈现出液晶态。具有液晶态的化合物称为液晶化合物,简称液晶(liquid crystal)。

1.2.1 液晶概述

液晶的发现可以追溯到 1888 年,奥地利植物学家 Reinitzer^[31]注意到,把胆甾醇苯甲酸酯晶体加热到 145.5 °C 会熔融成为混浊的液体。继续加热到 178.5 °C,混浊的液体变成清亮的液体,而且这种由混浊到清亮的过程是可逆的。Reinitzer 把这一实验现象告知了德国物理学家 Lehmann。Lehmann 经系统研究^[32]指出,在一定的温度范围内,有些物质的机械性能与各向同性的液体相似;而它们的光学性质却与晶体相似,是各向异性的。这种介于液体和晶体之间的状态被称为液晶态(相)。液晶是具有液晶态的一类物质的总称。

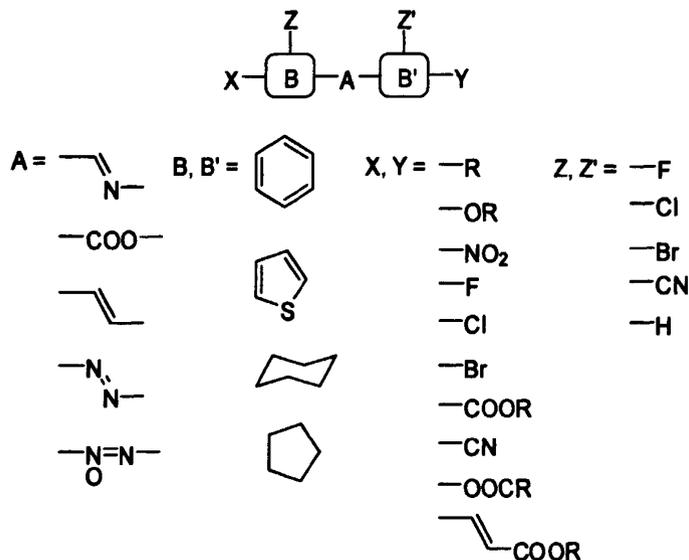


图 1.3 棒状液晶分子的结构

液晶的性质是由液晶分子的结构决定的,一般显示用液晶分子具有的棒状分子结构可表示如图 1.3。X, Y 为末端基团,末端基团是各种极性的或非极性的基团,对形成的液晶具有一定稳定作用,是构成液晶分子不可或缺的结构因素。常见的末端基团包括烷基、烷氧基、氰基、酰基、卤素、硝基等。A 为中心桥键,多数是亚氨基、反式偶氮基、氧化偶氮、酯基和反式乙烯基等官能团。B, B' 为环体系,可以是芳环、杂环和脂环,常见的为苯环、环己烷、噻吩等。Z, Z' 为侧向基团,可以是 H、CN 等原子或原子团。液晶分子中的末端基团对液晶相的行为和结构都有影响,也对液晶分子的其它物理性能如介电各向异性、弹性系数比等有影响。液晶分子中的环体系是液晶分子结构中最重要组成因素,它在很大程度上赋予液晶分子介晶相行为,还可影响液晶的溶解度,而且也影响液晶的介电各向异性^[33-34]。

就宏观物理性质进行比较^[35]，液晶既具有液体的流动性和粘滞性，又具有晶体的各向异性。液晶能同晶体一样，发生双折射、布拉格反射、衍射等物理现象；也能在外加电场的的作用下产生热光、电光或磁光效应；它的折射率、热导率、磁导率、介电常数等物理参数都与晶体相似，是各向异性的。就微观结构分析，一方面，液晶和晶体类似，具有一定的长程有序性，即分子大致按某一方向排列。分子排布的长程有序性是液晶物理性质各向异性的主要原因。另一方面，液晶与液体相似，液晶分子是排布又是平移无序或部分平移无序的。因此，液晶也具有某些类似液体的性质。

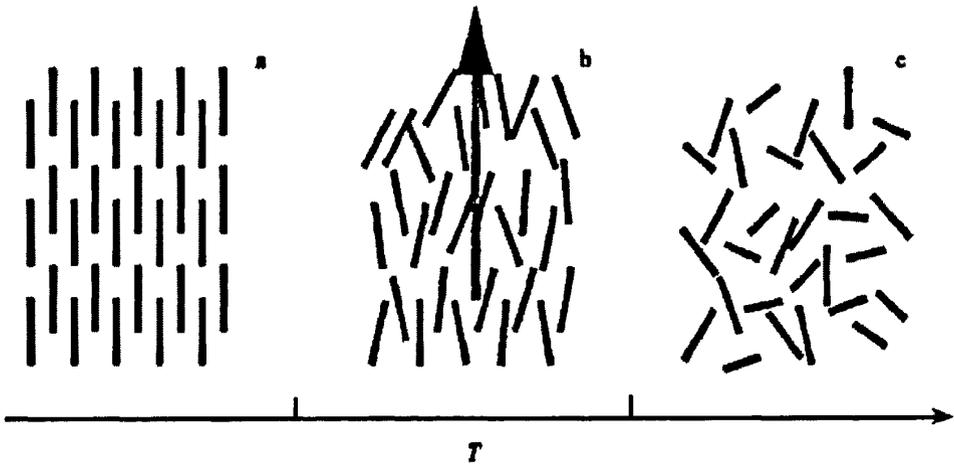


图 1.4 长棒型分子在(a)晶体、(b)液晶(向列晶)和(c)各向同性流体中的排列示意图

1.2.2 液晶的分类

根据液晶态的形成条件，可以把液晶分成两类：热致液晶和溶致液晶。热致液晶是指在一定温度范围内能呈现液晶相的单一化合物或几个化合物的均匀混合物。长棒型分子液晶是典型的热致液晶，分子的长宽比大约在 4~8 之间，分子的摩尔质量在 200~500 g/mol 左右。根据长棒型分子的排列方式不同可以把热致晶体分成三类：向列相(Nematic phase)液晶、近晶相(Smectic phase)液晶和胆甾相(cholesteric phase)液晶^[36]。

i)向列相液晶。这类液晶的分子成棒状，局部区域的分子趋向于沿从优方向排列；并且分子之间的范德华力和静电作用较弱，其排列和运动相对比较自由，分子这种排列状态使其具有较强的流动性。向列相液晶最主要的优点是具有单轴晶体的光学性质，对外界作用非常敏感，有较好的光电性能。因此，向列相液晶是目前液晶显示器件的主要材料^[37-38]。

ii)近晶相液晶。这类液晶的分子也成棒状。与向列相液晶不同的是，近晶相液晶的分子排列成层，每层分子沿同一从优方向排列，并且这一从优方向与层面之间呈一定的角度。层的厚度与分子的长度大致相等，相邻两层之

间的距离可以变动。同一层内的分子相互间结合力强，层与层之间分子的结合力较弱，因此这类液晶也有一定的流动性，但粘度较向列相液晶大。近晶相液晶最主要的优点是具有正性双折射性，这使得近晶相液晶显示器件具有较向列相液晶显示器件更为优良的性能^[39]。

iii)胆甾相液晶。这类液晶的分子的排列呈扁平层状，分子长轴与层平面平行，层内各分子长轴的对应方向相互平行，相邻两层内的分子长轴方向出现微小的偏转。各层分子的长轴指向的矢量方向沿着各层的法线方向连续均匀旋转，使液晶分子的排列在整体上呈现出单一螺旋方向的螺旋状。螺旋扭转 360° 的两个层面之间的距离(在螺旋方向上的距离)叫做螺距，通常用 L 表示， L 的大小一般在 10^2 nm 的数量级。胆甾相液晶分子的这种特殊的螺旋状排列方式赋予了该类热致液晶一些特殊的光学性质，如旋光性、圆二色性和选择性光散射。因此，胆甾相液晶常被用作变色液晶膜和控制液晶分子排列方式的添加剂^[40-41]。

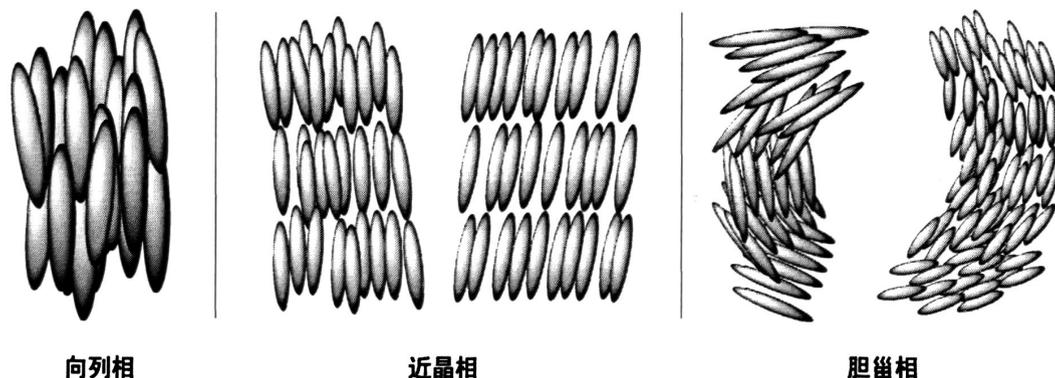


图 1.5 棒型热致液晶的分子排布

溶致液晶是一类包含溶剂在内的两种或多种化合物的混合体系形成的液晶，其中的溶剂主要是水或其它极性分子溶剂。溶致液晶只有当溶液中溶质分子的浓度处于适当的范围内时才呈现出液晶相。溶致液晶中的溶质分子为长棒形分子，长宽比大约为 15。溶质分子与溶剂分子之间的相互作用使得这类液晶的溶质分子的排列表现出长程有序性。相比之下，溶质分子之间的相互作用是次要的。最常见的溶致液晶体系是由水和双亲性分子组成的，比如卵磷脂/水、十二烷基硫酸钠/水和月桂酸钠/水体系。生物膜也具有溶致液晶的特征。因此，生物化学和仿生学领域主要研究的是溶致液晶^[41]。

根据液晶分子的相对质量大小，又可将液晶分为小分子液晶和高分子液晶。除了以上的分类方法，还可根据液晶分子的形状、液晶基元的种类来对液晶进行分类。铁电液晶、纤维素液晶、甲壳素液晶、卤代液晶、盘状液晶是报道得比较多的几种高分子液晶功能材料^[42]。

纤维素液晶是含纤维素或纤维素衍生物的一类高分子液晶。在 1976 年，Gary

等报道了第一个纤维素液晶化合物—羟丙基纤维素。它的相对分子质量大约为 10^5 。2%~5%的羟丙基纤维素水溶液能形成具有彩虹色彩、强烈双折射现象和旋光性的胆甾相液晶。纤维素衍生物在水、乙酸、丙酮等极性质子溶剂中均能形成溶液，且一定浓度的上述溶液都能形成液晶相。近年来，电子显微镜、原子显微镜等在含纤维素衍生物的胆甾型液晶高分子复合物精细结构的研究中得到了应用，这标志着对胆甾型液晶结构的研究进入了更为微观的层次。纤维素的液晶溶液可用于仿制高强度高模量的新型高分子复合材料，并且纤维素液晶可以作为很好模型用于研究半刚性的链状高分子液晶相。一些具有特殊的性能的纤维素液晶产品有待被开发，如高强高模纤维、高性能纤维素液晶复合材料、高性能纤维素液晶分离膜和其他特殊光学材料^[43]。

甲壳素的化学结构与纤维素类似，也是六碳糖的多聚体，相对分子质量在 10^6 以上。甲壳素液晶一般都呈胆甾相，分子排列在整体上呈现出螺旋或双螺旋状。甲壳素液晶可通过化学修饰进行改性，如制成甲壳素酯、甲壳素醚、甲壳素的N-乙酰化衍生物等。此外，它还具有结晶性和键刚性。甲壳素液晶分子间存在较强的氢键作用，容易形成紧密的分子束，有着良好的成纤倾向。甲壳素溶于合适的溶剂可形成一定浓度和一定粘度的、具有良好的稳定性和可纺性的溶液。甲壳素类物质具有生物活性、生物相容性和生物可降解性，无毒(LD₅₀ 16 g/kg 体重)，容易成膜或成纤，因而在医用液晶材料领域有着广阔的应用前景^[44]。

铁电液晶是一类具有铁电性的高分子液晶材料。铁电性是指液晶分子的极化方向在电场或磁场作用下发生改变的特性。铁电液晶一般呈胆甾相，液晶分子的排列呈层状，层层堆积，同一层内的分子长轴方向相互平行，分子长轴方向倾斜于层面，相邻层面的间距小于分子长度，各层分子长轴方向沿层面法线方向呈现螺旋状排列。铁电液晶具有与分子长轴方向垂直且与层面平行的自发性极化矢量 P_s ，因而能呈现出铁电性。铁电液晶具有响应速度快、支流介电常数低、激光损伤阈值高、吸收系数低、化学稳定性优良等诸多优点，成为目前应用最广泛的一类有机非线性光学材料。铁电液晶已经在光记录和贮存材料、显示材料、压电材料、非线性光学材料、光致变色材料等领域得到了应用^[45]。

盘状液晶的典型结构特点是盘状液晶分子的排列呈现柱状堆积。众多以苯环为核心的、具有盘状对称分子结构的化合物均能表现出良好的液晶性能；也有一些以非苯环为中心的盘状或平板状的分子组成的盘状液晶被发现；此外，盘状或平板状对称组合体的液晶也被发现，它是通过分子间或分子内作用力形成的。盘状液晶分子的高度对称性赋予了该类液晶较宽的相变行为。此外，盘状液晶还具有较大的折射指数和较高的焓变值。同时具有电子给受体的盘状液晶的柱状堆积结构使得相邻 π -体系间的重叠较小，从而导致了电荷载体的低流动性，在使得它在新型有机半导体材料和有机光导体材料领域有着潜在的应用价值^[46]。

液晶分子的端基、侧向基或手性中心桥键含有卤原子的液晶被称为卤代液晶。其中，卤原子和含卤原子基团的较强的吸电子诱导作用会对液晶分子的极性和极化度产生影响。不同卤代液晶的液晶分子中，所含卤原子的数量、卤原子电负性的大小、所在的液晶体系和卤原子所在的位置不尽相同，因而不同卤代液晶具有的液晶性能不同。含氟液晶是迄今研究最广、应用最多的一类卤代液晶，其次是含氯液晶，溴代和碘代主要作为卤代液晶的中间体^[47]。

1.2.3 液晶的应用

液晶被发现伊始，就一直是物理、化学和生物领域研究的热点。迄今为止，有关液晶的化学、物理学、电子学、生物学、非线性光学等方面性质的研究都取得了重大的进展。液晶材料作为数字和信息时代的产物与人们的日常生活密切相关，它在无形之中进化着人们的生活方式。如液晶材料在液晶显示领域的广泛应用，是时尚生活的重要组成部分。有关液晶在分析化学、有机合成、生物医学等领域的应用研究也有相关报道。

在外电场、外磁场和声能的影响下，液晶的光学性质会发生改变，即表现出相应的光学效应。液晶显示就是基于液晶的电光效应。当在液晶薄膜两侧加上电压，液晶对光的反射和透射情况会发生改变，从而显示出图像。液晶显示有三大优点：i)液晶反射环境光，而本身不发光。也就是说，环境光越强，它反射的图像越清晰。这一点明显优于电子荧光屏。ii)显示用液晶膜厚度一般小于几十微米，薄膜两侧加上电极板也只有几毫米厚，因此液晶显示元件一般薄且轻、便于携带、占用空间小。iii)液晶显示器耗电量极低，基本上不耗电。我们可以想象，用纽扣电池作为电源，制成袖珍显示器件，用于袖珍仪表中。

在某一温度区间，当光学波长处于可见光波长区间时，液晶显示出相应波长的颜色，这一现象被称为液晶的热色效应。热色液晶测温技术就是基于液晶的热色效应发展起来的，它是分析物体温度分布与传热过程的强有力的工具。该测温技术有如下优点：i)用颜色来表示全场的温度分布，更为直观。ii)灵敏度高。例如，红外到绿色段的测量灵敏度高达 $0.03\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。iii)精确度高。在红外到绿色段，测量的精确度高达 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在国外，基于热色液晶测温技术制作的温度显示器已被广泛用于工业生产中表面温度的监测和控制。此项技术还成功应用于热谱图象研究、医学上疾病的诊断等诸多领域。例如，通过对温度显示器摄制的人体皮肤的热谱图像进行分析，可以对血管疾病和浅层癌症等进行诊断。仪器的空隙或裂缝能使温度梯度发生变化，这使所贴之处的液晶膜发生相应的颜色变化。根据这一原理，可以及时地、直观地检查出精密器件的裂缝或空隙的部位。利用液晶的热色效应还可以制作工艺品、化妆品、防伪商标、服装面料等^[48]。

近十几年来，随着超分子化学理论及研究方法的建立和完善，人们对液晶的

化学性质及其在分析化学中的应用研究取得了一些进展。液晶作为测定核磁共振谱的溶剂，可以提高测量的分辨率，这与液晶的各向异性密切相关；液晶作为色谱的固定相，能够提高色谱柱的选择性和分离效率；液晶还可以用于红外测定，能直观地提供振动谱带的排列信息。

液晶能反映光、声、电、温度及化学变化的各种外界刺激，具有活细胞的行为特色^[49]。液晶普遍存在于生物体内，与生物新陈代谢过程密切相关。综上所述，液晶具有许多独特的物理、化学和光学性质，在社会生活的诸多方面都得到了应用，开发新型功能液晶材料仍然是有机化学和高分子材料化学的重要课题。

1.2.4 液晶相的研究方法

科学研究上的重大进展往往离不开新实验手段和研究方法的建立。迄今为止，物理学家和化学家们已经发展了很多研究液晶相结构的方法，如偏光显微镜法(PLM)、差示扫描量热法(DSC)、X射线衍射法、²H NMR法、冰冻-断裂-复型电镜法、傅立叶变换红外光谱法、小角中子散射法(SANA)等^[50-51]。但是这些方法都有其局限性，往往需要两种或多种方法相结合来研究某一液晶相的结构。

利用偏光显微镜能够直观的观察液晶化合物的相变过程、液晶相的织构和液晶分子的取向状况，并获得相关的图像信息。另外，还可以对液晶的光学性质和性能参数进行分析，如光轴的个数、光轴的正负、双折射的大小等。将获取的液晶相的图像信息，对照前人总结的织构与液晶相的关系，就可以确定所研究的液晶相的种类。偏光显微镜法是研究液晶相织构的首选方法。

差示扫描量热法是一种用来确定相转变的常用方法，既简单又可靠。热致液晶的液晶态属热力学平衡状态，它从一种相态转变为另一种相态总伴随着温度的变化，表现为吸热或放热。差示扫描量热法就是利用这种热效应来判断相变是否发生、各种相存在的温度区间和相转变的温度，但无法确定相的类型和相的结构。

利用X射线衍射法可以确定液晶相的种类，特别是鉴定各种近晶相液晶。此外，X射线衍射法还是研究液晶分子的排列取向和有序程度的最为有效的手段。例如，分子取向无规则的多晶样品的衍射图由多个同心圆环组成。根据样品的衍射斑点偏离赤道线的方位角的大小，可以推算出样品分子或液晶基元的平均取向；还可以根据方位角的宽度分析出液晶分子取向的分布状况。利用X射线衍射法还可以研究液晶分子间的平均距离和液晶分子的堆积规整度。衍射斑点越窄、越尖锐，则相邻分子长轴间的平均距离 d 值越收敛，相邻分子之间的堆积也就越规整。反之，衍射斑点越大，液晶分子堆积的无序程度越高。X射线衍射法还可以用于近晶相液晶的层状结构和层厚的研究。

²H NMR法是近年来发展起来的研究液晶相结构的一种新方法，可在微米尺度内测定各种液晶相的存在，因此它是研究液晶相微观结构非常有效的方法。这

一方法的理论依据是：在非均匀环境中， ^2H 核的四极距会发生四极裂分。对于各向异性体系，谱图出现成对裂分峰。液晶相结构不同，成对裂分峰的裂分幅度不同。因此，可根据成对裂分峰的裂分幅度来判断液晶的种类。另外，根据成对裂分峰的数目可以判断所研究的样品属单相体系还是多相体系，还可根据峰的相对强度进一步推算出各相在样品中的相对含量。可见，利用 ^2H NMR可以对液晶相的结构进行较为全面的研究。

电镜是用来观察微观结构最直接、最可靠的方法，但是液晶一般不能直接用电镜进行观察。其主要原因有：i)高能电子束轰击液晶分子，可能会诱发化学反应，从而导致液晶相结构的变化；ii)液晶一般由C、H、O、Si等轻元素组成，在电镜下观察的衬度不够；iii)部分液晶体系中含有溶剂，有较高的蒸汽压，不利于电镜的高真空环境。冰冻-断裂-复型制样技术克服了上述问题，使电镜可成功地用于液晶相的结构研究。冰冻-断裂-复型制样的过程如下：先将样品快速冷冻，使其断裂；待溶剂稍微挥发，使断裂面的结构更清晰；最后用铂-碳金属沉积法复制断裂面，得到复制出的碳膜结构。在电镜下观察复制出的碳膜，从而确定液晶相的结构。该法的最大困难就是制样过程的冷却速度控制，为了使液晶的原有结构在冷冻过程中得到保持，通常冷却速度要在 10^4 K/s以上。

红外光谱一般用来研究分子链或液晶基元的取向，也能用于研究液晶分子的构象或分子间相互作用与温度或浓度的相互关系；小角中子散射法在常规表征工作中应用较少，但在高分子液晶态研究中越来越受重视。

1.3 课题的引入

双螺旋分子是非常引人瞩目的分子母体，这不仅仅是因为其分子结构的优美和在合成上富有的挑战性，更重要的是因为它们独特的结构特征(如螺旋手性等)预示着这类化合物作为新型功能材料的潜力。而有关双螺旋化合物在液晶材料领域研究的报道却罕有。基于联萘酚模板的分子内双螺旋化合物因其具有的光学活性和独特的双螺旋结构可以作为合成新型手性液晶材料的前驱母体。

1.3.1 含联萘单元的液晶化合物

2, 2'-取代的联萘由于取代位基团的位阻效应，使得两个萘环不在同一平面而失去对称轴和对称面而呈现出手性。它们可以作为构型保持的良好手性模板。一直以来，手性联萘模板倍受化学家们的青睐。安德烈等^[52-54]利用单一手征性的(R)-和(S)-2, 2'-二乙炔基联萘为模板构筑了一系列拓扑有趣的环芳分子。这些化合物及其衍生物具有的独特结构和纯的光学活性使得它们在富碳材料、分子自组装、液晶材料、纳米材料等领域有着广阔的应用前景。手性联萘衍生物已被广泛应用于不对称催化，在手性识别、分子自组装等方面的研究也有相关报道^[6-7,55]。

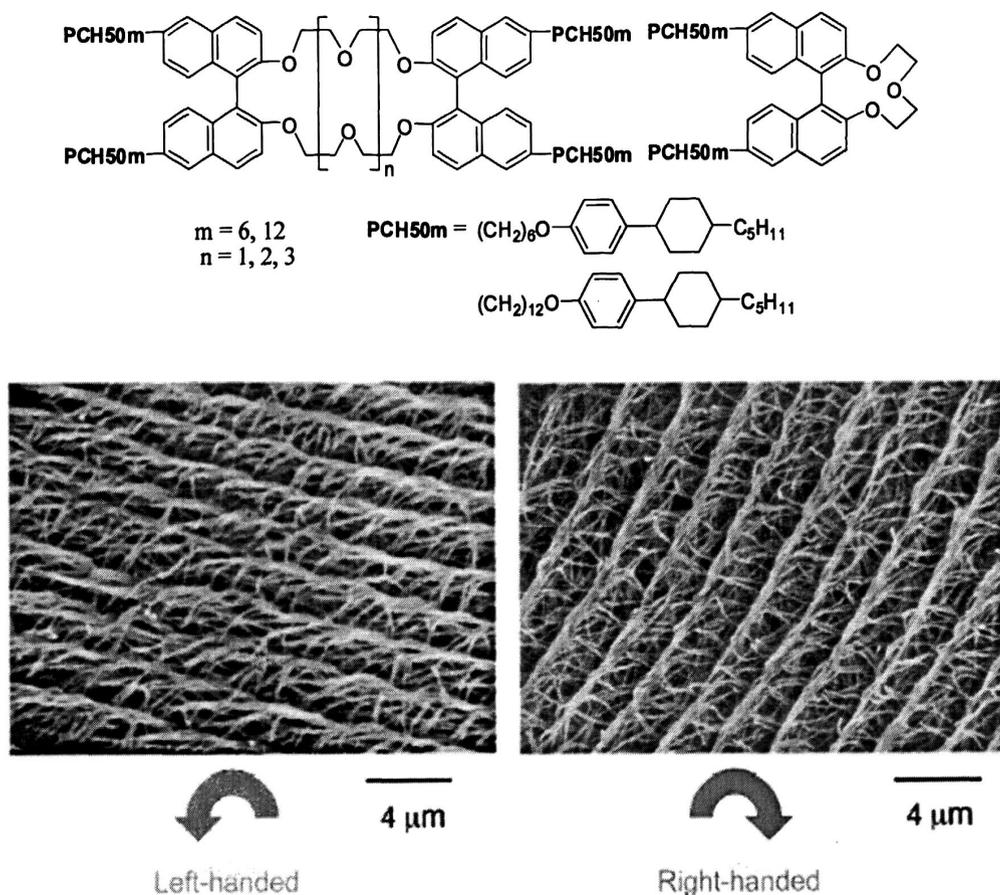


图 1.6 在手性联萘液晶场中合成的聚乙炔纤维

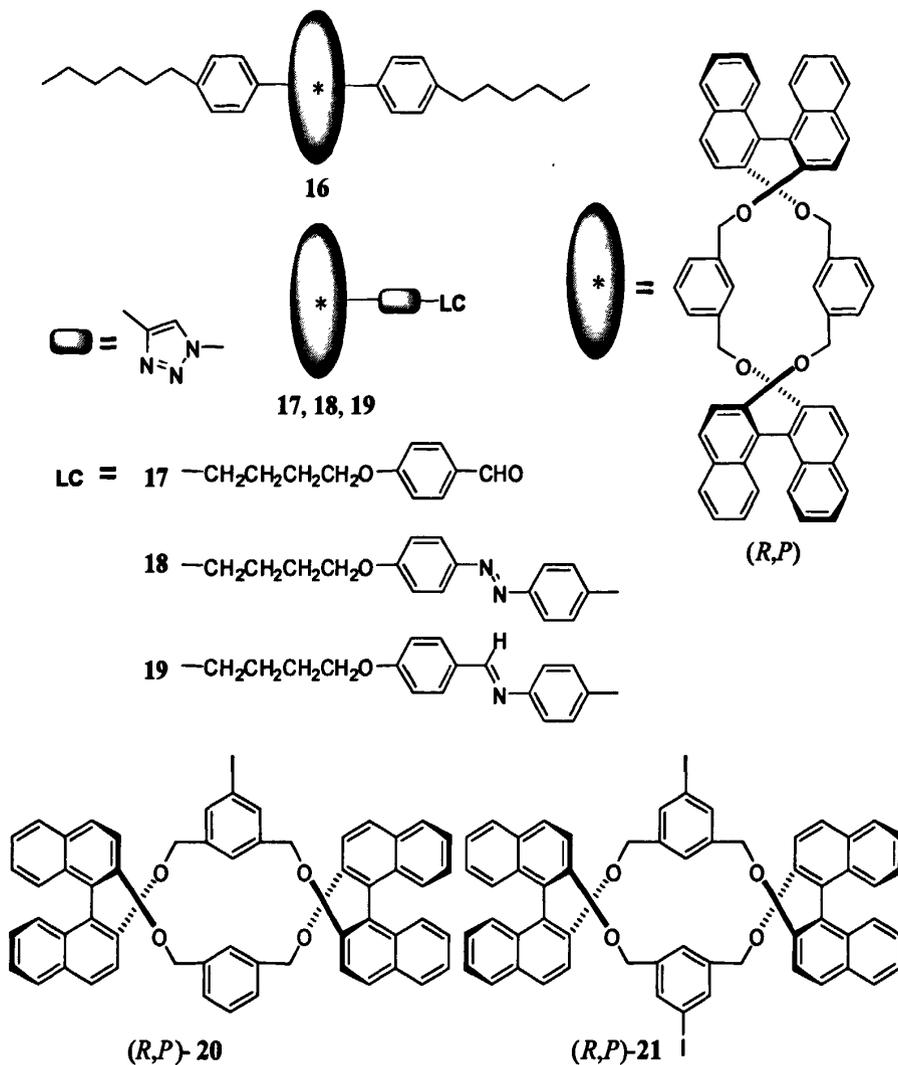
联萘衍生物在液晶材料方面的应用并不多见。近年来, Akagi 等^[7]报道了一系列含联萘单元的手性向列液晶(Chiral Nematic Liquid Crystal, N*-LC)。这些手性向列液晶只含有一个联萘单元, 是以光学活性的 2, 2'-联萘二酚作为手性模板合成的。手性向列液晶也被称为胆甾相液晶。这些化合物不仅本身具有液晶性能, 更重要的是可以作为手性参杂剂(Chiral Dopant)加入到向列相液晶(Nematic Liquid Crystal, N-LC)中, 诱导合成出 N*-LC。

Akagi 等^[56-60]发现含手性联萘单元的 N*-LC 的液晶场能够诱导合成出单一螺旋方向的具有导电性能的聚乙炔纤维。研究还发现, 聚乙炔纤维的螺旋方向与联萘单元的构型密切相关。*R* 构型的联萘单元诱导合成的是左手螺旋(Left-handed)的聚乙炔纤维, *S* 构型的联萘单元得到的是右手螺旋(Right-handed)的聚乙炔纤维。含手性联萘单元的液晶化合物所具有的独特化学结构和光学性质决定了它在新型功能材料领域内的潜在应用前景。

1.3.2 目标分子的合成设计

Akagi 等人^[61]最近的研究结果表明, 当采取某些手段固定联萘结构, 使得联萘结构中的两个萘平面的自由摆动受到限制时, 联萘类衍生物的液晶性能可以得

到很好改善。实验室曾报道过一系列手性联萘类双螺旋化合物。刚性的双螺旋结构无疑有牵制两个萘平面自由摆动的效果。基于此，本文设计设计合成了具有潜在液晶性能的螺旋衍生物目标分子 16~19。



首先，以(R)-2, 2'-联萘二酚为原料合成出光学活性的分子内双螺旋化合物 (R,P)-20 和 (R,P)-21。这两个化合物作为目标分子的母体，均被引入了活泼的官能团 C—I，容易被进一步修饰。双螺旋的合成是该课题的难点，尤其是最后一步关环反应存在分子间反应的竞争，产率较低。通过优化合成路线，控制反应条件，最后以较高的产率得到了双螺旋母体。

致晶片段 LC 可以方便地、高产率地合成。最后一步是双螺旋母体的致晶修饰，即螺旋母体与致晶片段连接。目标分子的合成采用了两种方法。螺旋衍生物 16 的合成是直接通过 Suzuki 偶联实现的；螺旋衍生物 17~19 的合成则是以三唑环为连接桥。后者采用的是点击化学(Click Chemistry)中经典的 Sharpless 反应。

第 2 章 基于联萘模板的双螺旋母体的合成

上世纪九十年代以来,有关手性螺旋分子的研究已经逐渐成为合成化学和材料化学领域的一个研究热点。光学活性的分子内双螺旋化合物因其独特的拓扑结构和纯的光学活性,有着广阔的应用前景,可以作为新型液晶材料的前驱化合物。而纯光学活性的分子内双螺旋化合物的合成富有挑战性。安德烈等^[27]首次以对映体形式报道了一对纯光学活性的分子内双螺旋化合物。基于实验室前期的研究成果,课题以(*R*)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘为手性模板成功合成了目标分子的双螺旋母体(*R,P*)-20 和(*R,P*)-21。

2.1 双螺旋的合成设计

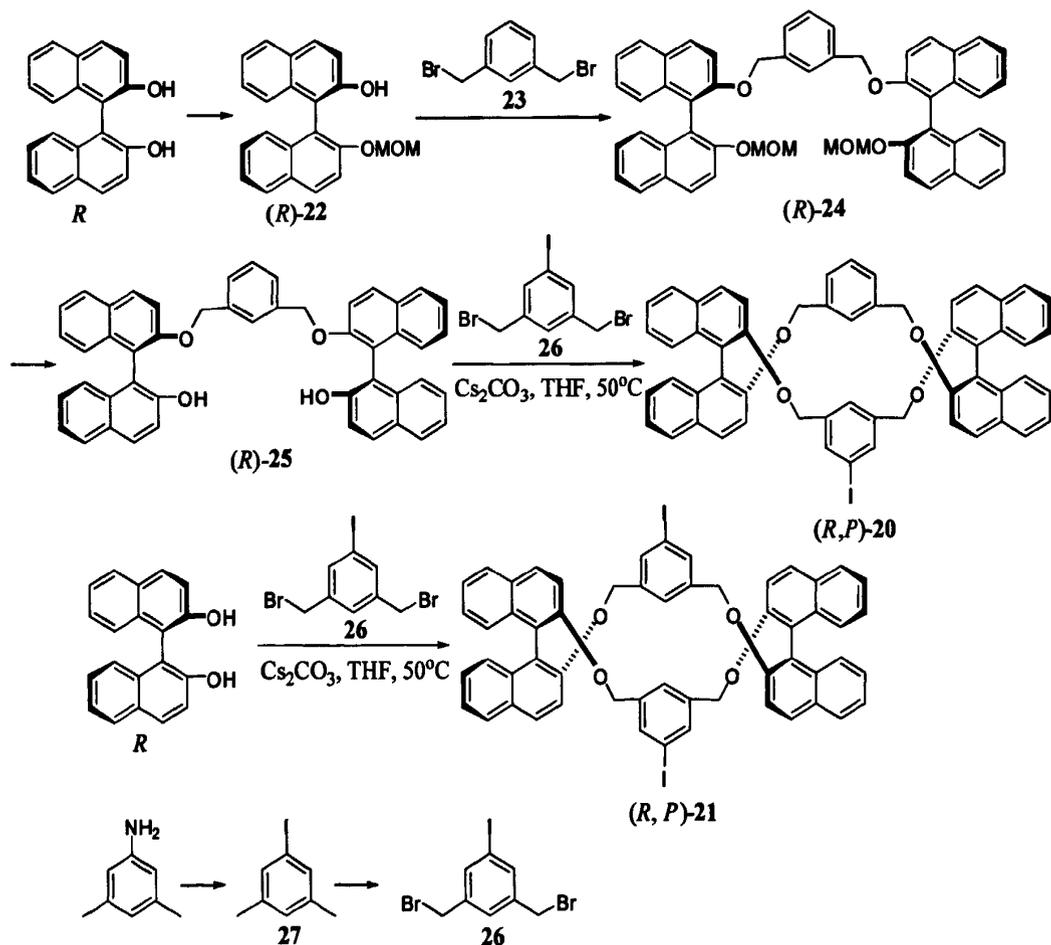


图 2.1 双螺旋母体(*R,P*)-20 和(*R,P*)-21 的合成路线

(*R,P*)-20 是一个结构上不对称的双螺旋分子。从(*R*)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘出发, 首先用氯甲醚对羟基进行单边保护, 然后用空间定位性好的间二甲苯作为连接桥, 经脱 MOMO 保护基, 最后是一步是分子内关环反应, 以较高的产率得到

了(*R,P*)-20。*(R,P)*-21 是一个结构对称的双螺旋分子,可以由(*R*)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘和 26 反应一步合成。因为两个反应物都存在两个反应点,分子间反应的竞争更加激烈,所以(*R,P*)-21 的产率并不是高。但和(*R,P*)-20 的分步合成来比较,一步合成法避免了多步分离和溶剂的大量使用,也节约的时间,更经济、更方便。

2.1.1 氯甲醚的制备

合成氯甲醚的方法很多,可以分为间歇法和连续法两类。间歇法合成氯甲醚,最早见于英国专利,该方法是:在 20 °C 下,将 160 份甲醇和 416 份 36%(重量)甲醛水溶液混合,以 5146 g/h 的速度将干燥 HCl 通入反应器的一起搅拌,35 °C 下保持 3 h,然后分离水相和有机相,并于 85 °C 下对有机相进行分馏,最后有机相中分离出 173 份(重量)氯甲醚。1962 年捷克公司首先公布了以甲醇、甲醛、HCl 为原料连续合成氯甲醚的专利。甲醛、甲醇、HCl 三者发生反应,产生的气体产物,用冷却至 0~35 °C 的逆流甲醇吸收,如此溶解了甲醛和 HCl 的甲醇重新回到反应过程中,产率可提高至 96%,而且由于所溶解的 HCl 得到重新利用,大大地减少 HCl 逸入大气。

受本实验室条件的限制以及环境保护的考虑,我们采用了间歇法合成氯甲醚。制得的产物具有很强烈的挥发性,因此所制得的氯甲醚放入冰箱,在 4 °C 条件下保存备用。

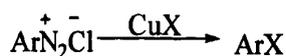
2.1.2 羟基的单边保护

(R)-22 的合成,即联萘二酚的单边保护,是设计的难点之一。由于联萘二酚的两个酚羟基的活性相同,我们现在只要求它的一个羟基发生反应,必须先将一个羟基保护起来。酚羟基的保护有很多方法:例如,可以用 MeI, K₂CO₃ 催化,在丙酮中回流的方法进行酚羟基的保护。这是生成酚甲基醚的常用方法。相应的去保护采用在 Na-NH₃ 体系中还原的方法。这一方法的局限性在于这个反应的应用取决于芳环上取代基的性质,含有吸电子基的芳香环易发生 Birch 还原。

考虑到氯甲醚比较容易合成且用氯甲醚进行单边保护后,保护基在酸性条件下易水解脱除,我们选择氯甲醚作为保护基。具体方法是:用 K₂CO₃ 催化,丙酮为溶剂,室温下反应 2~3 h。

2.1.3 Sandmeyer 反应

重氮盐溶液与氯化亚铜、溴化亚铜或氰化亚铜等在酸性条件下作用,加热生成卤代物或氰化物,同时释放出氮气。该反应被称为桑德迈尔(Sandmeyer)反应。它是在芳环上引入氰基等的常用方法。

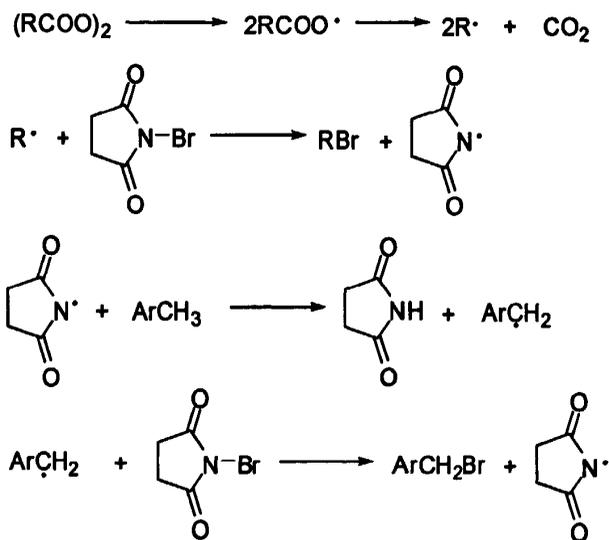


关于桑德迈尔反应的机理，通常认为是重氮盐和亚铜盐形成络合物，经电子转移生成芳香自由基，此自由基再夺取铜盐中的卤原子得卤代产物。

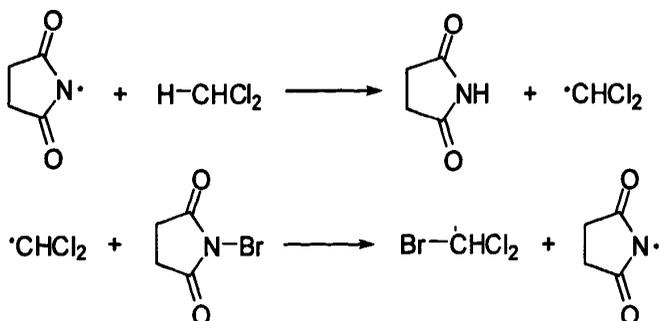
重氮基是良好的离去基团，容易和强亲核试剂碘离子发生亲核取代反应。化合物 27 是利用 KI 和 3, 5-二甲基苯胺的重氮盐溶液反应来制备的。将稍过量的 KI 水溶液滴加到冰水浴的重氮盐溶液中，控制在 20 min 左右滴加完毕，然后在 40 °C 下反应 2 h，以高产率得到了 27。值得注意的是，碘离子与重氮盐的反应机理与桑德迈耳反应的机理并不相同，前者是亲核取代反应，后者是经自由基历程的反应。虽然这两类反应的适用范围不同，但反应结果极其相似，产率都很高。

2.1.4 间二甲苯的溴化

化合物 27 经苜基 α -H 的溴代得化合物 26。这一步反应采用 NBS 作溴化剂，BPO 作引发剂，四氯化碳作溶剂。该反应属于典型的自由基反应。可能的反应机理如下：

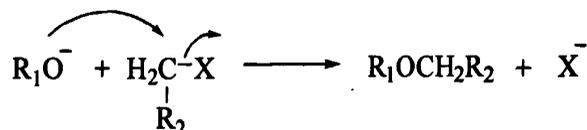


反应中使用非极性溶剂 CCl_4 作为溶剂，而不是选用极性溶剂，如 CH_2Cl_2 。主要是因为 CH_2Cl_2 能和反应过程中产生的自由基作用，脱去一个氢原子发生自由基交换，从而导致一系列副反应的发生。对于自由基反应，极性溶剂的存在对自由基的猝灭作用使得反应终止或者影响反应的产率。



2.1.5 Williamson 合成法

Williamson 反应是醇或酚在强碱性条件与卤代烃、磺酸酯、硫酸酯等物质反应制备混合醚的常用反应。经典的 Williamson 反应是醇钠或酚钠与卤代烃反应。一般是 S_N2 反应，其反应历程可表示如下：



根据底物的不同，反应体系和反应条件不尽相同。例如，由醇制备醚，一般要在强碱性条件下。对于酚类物质，由于酚羟基质子比较活泼，反应条件并不是那么苛刻。酚类物质制备醚，最常见的是 K₂CO₃/丙酮体系，通常反应条件比较温和，室温或丙酮回流，一般反应时间为 5 h 左右，根据反应进行的难易程度延长反应时间。但这一体系仅对简单的酚类物质有很高的产率，加入相转移催化剂可以加速反应、提高反应的转化率，碘离子是良好的离去基团，加入碘离子起到催化反应的作用。Williamson 反应中的碱还可以是其他无机强碱或者有机碱，Williamson 反应的溶剂一般是极性非质子溶剂，极性非质子溶剂有利于 S_N2 反应的进行。(R)-22 的合成采用的是 K₂CO₃/丙酮体系，室温反应 2 h。除此之外，文献报道的反应体系还有很多。如 K₂CO₃/DMF 体系、NaH/DMF 体系、NaH/THF 体系、Cs₂CO₃/THF 体系等等。可以根据底物性质、反应的难易程度，选择不同的碱和溶剂。(R)-24、(R,P)-20 和 (R,P)-21 的合成均采用 Cs₂CO₃/THF 体系。一方面 Cs₂CO₃ 具有比较温和的碱性，另一方面铯离子对 Williamson 反应起到有效的催化作用。

2.1.6 MOMO 保护基的脱去

(R)-24 要进一步反应，引入另一个连桥键，需要将 MOMO 保护基脱去。前面介绍了用氯甲醚对 (R)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘的羟基进行单边保护，引入 MOMO 保护基，也提到过在酸性条件下脱去 MOMO 保护基。采用盐酸作催化剂，MeOH 和 THF(1 : 1)作溶剂，50 °C 下反应 12 h，产率几乎为 100%。

2.1.7 分子内成环的控制

双螺旋化合物 (R,P)-20 和 (R,P)-21 合成的最后一步都是分子内关环反应，为了提高目标产物的产率，必须尽量减少分子间反应的竞争，这是本课题的研究难点之一。首先，我们采取的主要措施是控制反应物的浓度，保证反应物的浓度极稀，这样能有效减少分子间的副反应。其次，由于反应物的浓度极稀，反应需要更长的时间。最后，我们采用 Cs₂CO₃/THF 体系 Williamson 反应。Cs₂CO₃ 的碱性比较温和，有利于降低分子间反应的速度，又不至于影响分子内的反应速度。

2.2 结果与讨论

2.2.1 实验结果讨论

本章介绍了双螺旋母体(*R,P*)-**20** 和(*R,P*)-**21** 的合成。在它们的合成路线中,最后一步反应是分别具有四个和两个反应点的分子内关环反应。一方面,这种反应容易生成分子间聚合物,从而导致反应的产率极低。另一方面,因为生成的副产物与双螺旋产物的 *R_f* 值(薄层硅胶板)相差不大,所以过低的产率非常不利于产物的分离。对于该分子内关环反应,我们通过采取降低反应物浓度、适当延长反应时间、使用过量的碳酸铯作碱等措施,增加了分子内反应的几率,减少了分子间聚合物的生成,从而明显地提高了反应的产率,同时也保证了产物可以方便地由硅胶柱层析分离得到。

值得注意的是,连接桥化合物 **23** 和 **26** 应尽量保证高的纯度。间二甲苯溴化这一步,由于 NBS 的溴化能力强,且反应物有多个活泼氢,导致反应的副产物多,且不易分离。起初我们用硅胶柱层析纯化后的化合物 **23** 和 **26** 来合成双螺旋母体,产率不理想。经研究发现,将柱层析纯化后的化合物 **23** 和 **26** 用无水乙醇重结晶一遍,再用于下一步反应,能有效提高反应的产率。尽管如此,我们还是使用市售的化合物 **23**, 对于化合物 **26** 则是采用上述方法合成纯化。

2.2.2 结构表征

2.2.2.1 化合物(*R*)-**22** 的结构分析

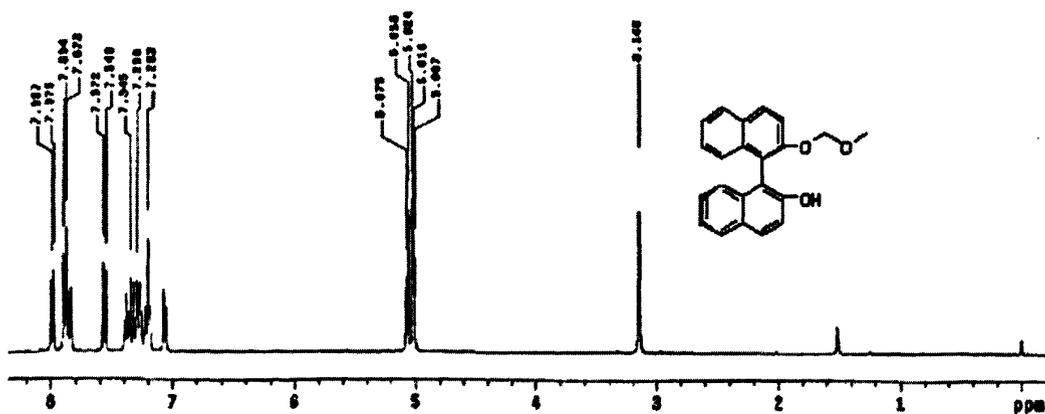


图 2.2 化合物(*R*)-**22** 的 ^1H NMR 谱图

在化合物(*R*)-**22** 的 ^1H NMR 谱图上, δ 3.15 处的单峰是 MOMO 上甲基质子的信号, δ 5.03 处的 dd 峰(在这里,亚甲基两边连接的基团差异较大,导致亚甲基两个质子的立体化学环境不同,它们相互之间产生耦合,因而该亚甲基呈现出两组双峰信号,即 dd 峰)是亚甲基质子的信号, δ 5.02 处较宽的单峰是酚羟基质子的信号,萘环上质子的信号在 δ 7.05~7.99 之间。

2.2.2.2 化合物(R)-24 的结构分析

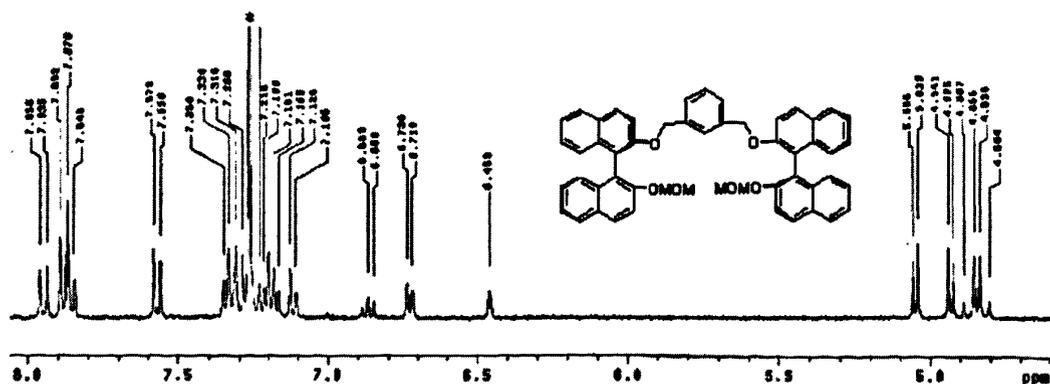


图 2.3 化合物(R)-24 的 ^1H NMR 谱图

在化合物(R)-24 的 ^1H NMR 谱图上, δ 4.85 和 4.99 两处的 dd 峰是亚甲基上质子的吸收峰, δ 6.46 处的单峰、 δ 6.73 的双峰和 δ 6.87 的三重峰是苯环上质子的信号。萘环上质子的信号在 δ 7.10~7.19 之间。

2.2.2.3 化合物(R)-25 的结构分析

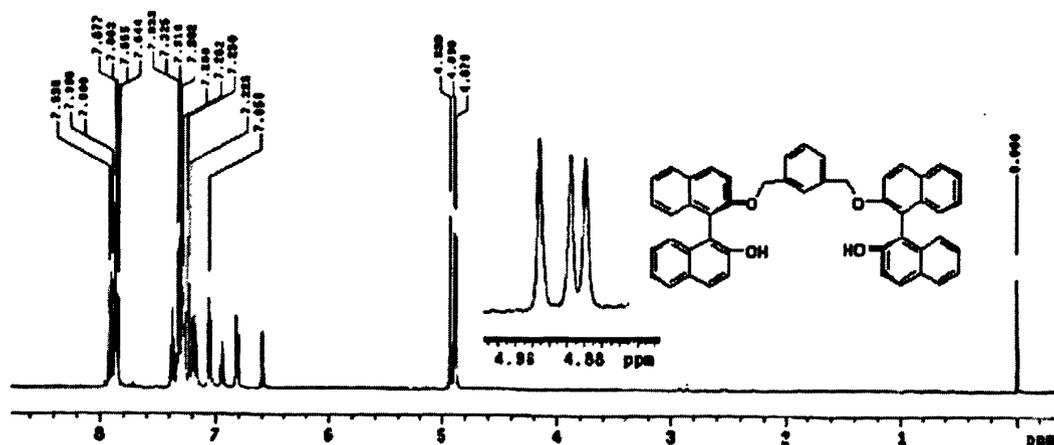


图 2.4 化合物(R)-25 的 ^1H NMR 谱图

在化合物(R)-25 的 ^1H NMR 谱图上, δ 4.89(d)和 4.93(s)两处分别为亚甲基和酚基质子的信号; δ 6.59 处的单峰、 δ 6.81 的双峰和 δ 6.95 的三重峰是苯环上质子的信号, 其积分比为 1 : 2 : 1; 萘环上质子的信号在 δ 7.05~7.93 之间。

2.2.2.4 化合物(R,P)-20 的结构分析

在化合物(R,P)-20 的 ^1H NMR 谱图上, δ 4.62 和 4.63 两处的双重峰为亚甲基上质子的吸收峰, 萘环上质子的吸收峰在 δ 7.18~7.99 之间; 在 δ 6.30、6.46 和 6.91 左右出现的三个质子数为 1 的单峰, 分别是苯环上的 d, c, e 氢的峰; 在 δ 6.40 左右有一个质子数为 2 的双重峰, 这是苯环上的两个重叠的 b 氢的峰; 在 δ 6.48 左右的三重峰是苯环上的 a 氢的峰。

化合物(*R,P*)-20 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱分析: (*R,P*)-20 分子中存在着磁等同, 由结构分析应有 30 条谱线, 其中二级碳 2 条, 三级碳 18 条, 四级碳 10 条。而实际测得共有 28 条谱线, 其中二级碳 2 条, 在芳香族范围有三级碳 16 条, 四级碳 10 条。因为三级碳的谱线有重叠, 谱线减少的现象得到了解释。

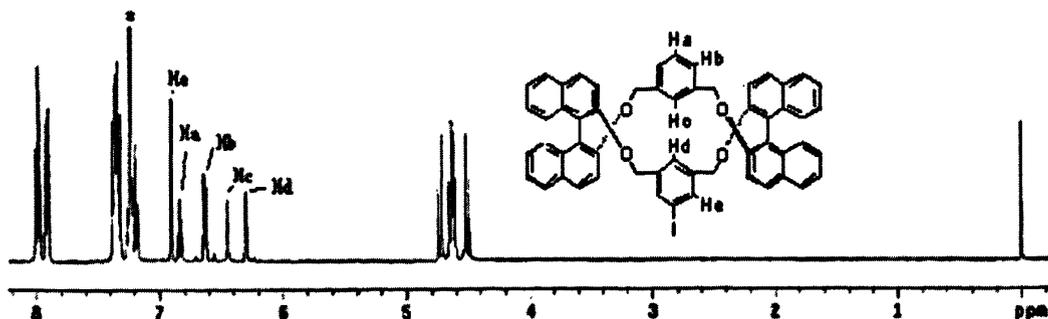


图 2.5 化合物(*R,P*)-20 的 ^1H NMR 谱图

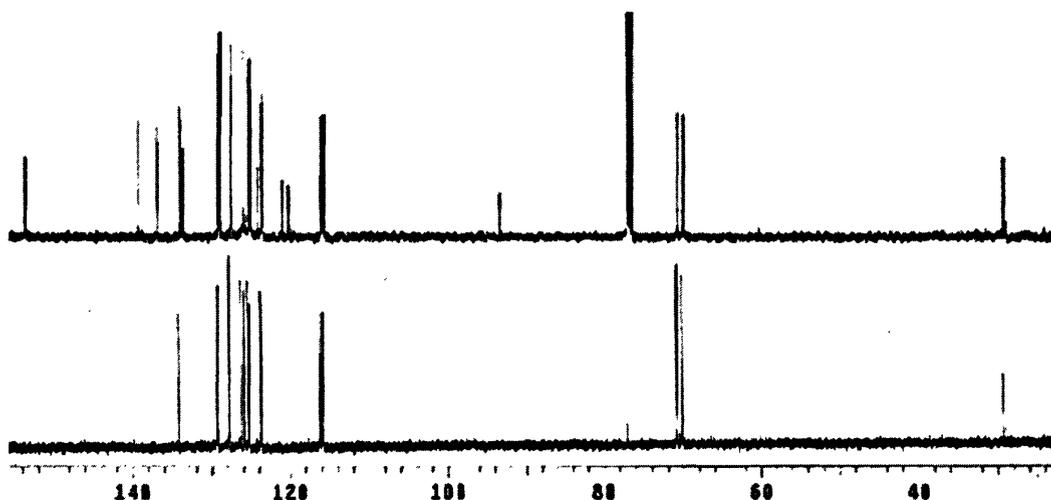


图 2.6 化合物(*R,P*)-20 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱

2.2.2.5 化合物(*R,P*)-21 的结构分析

在化合物(*R,P*)-21 的 ^1H NMR 谱图上, δ 4.50 和 4.61 两处的双重峰实质上是一组 dd 峰, 它们是亚甲基质子的信号。 δ 6.26 和 6.86 两处的单峰是间苯连接桥的苯环质子的信号, 它们的积分比为 2:1。萘环上质子的吸收峰在 δ 7.20~8.02 之间, 其中可以判断出 δ 7.92 和 8.02 两处的双重峰。

化合物(*R,P*)-21 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱分析: (*R,P*)-21 分子中存在着磁等同, 由结构分析应有 15 条谱线。其中在芳香族范围应有四级碳 6 条、三级碳 8 条, 另外还有二级碳 1 条。而实际测得共 14 条谱线, 在芳香族范围有四级碳 5 条、三级碳 8 条, 另外还有对应亚甲基的二级碳 1 条。因为四级碳的谱线存在重叠, 由此谱线减少的现象得到了解释。并且四级碳和三级碳的谱线中各存在一条较短的, 这也与化合物的结构对应。

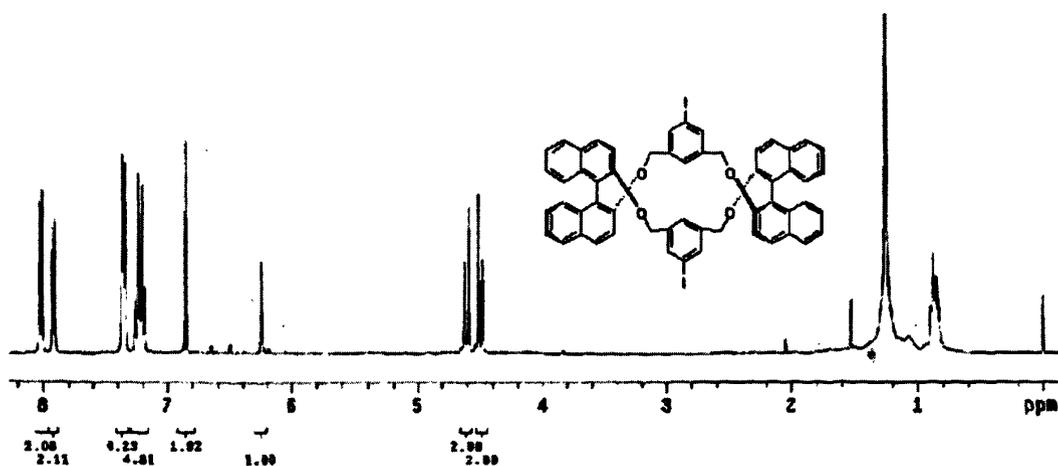


图 2.7 化合物(R,P)-21 的 ¹H NMR 谱图

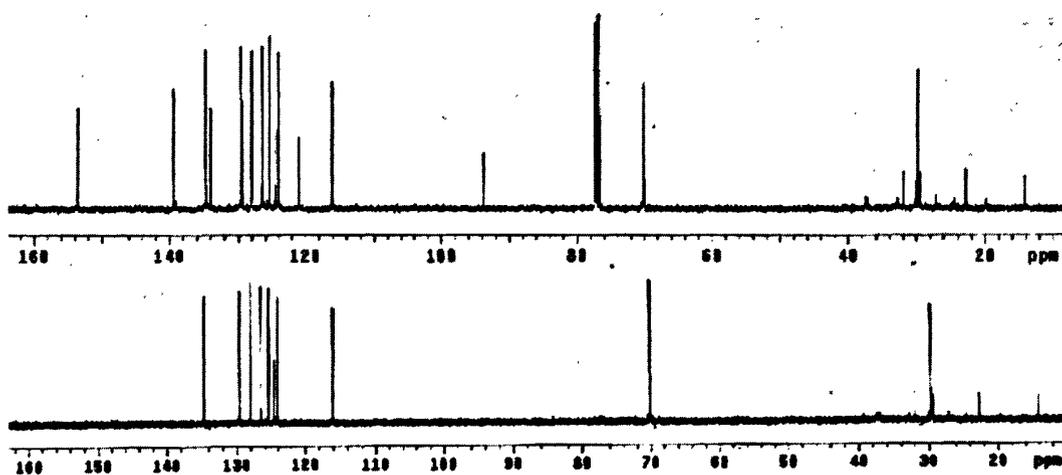


图 2.8 化合物(R,P)-21 的 ¹³C NMR 和 DEPT 谱

2.3 实验部分

2.3.1 仪器和试剂

实验仪器

Varian-400 高分辨核磁共振谱仪	(TMS 内标, CDCl ₃)
LCQ Advantage LC/MSII 型	质谱仪
Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪	液膜法(CH ₂ Cl ₂)
XT-4 双目显微熔点测定仪	北京泰克仪器有限公司(温度计未校正)
SB-2000 旋转蒸发器	上海爱朗仪器有限公司
P1010 全自动旋光仪	上海精密仪器有限公司
三用紫外光谱仪	上海顾村电光仪器厂
AL204 电子天平	上海梅特勒-托利多仪器有限公司
SHZ-DL(III)水循环式真空泵	巩义市予华仪器有限公司

实验试剂	规格	生产产家
CH ₃ CHO	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
CH ₃ COCH ₃	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
无水 CH ₃ OH	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
无水 C ₂ H ₅ OH	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
THF	分析纯	中国药集团上海化学试剂公司
浓盐酸	36.5%	株洲市化学工业研究所出品
浓硫酸	98%	株洲市化学工业研究所出品
K ₂ CO ₃	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
Cs ₂ CO ₃	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
NaNO ₂	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
无水 NaSO ₄	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
无水 MgSO ₄	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
过氧化对苯二甲酰 (BPO)	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
N-溴代丁二酰亚胺 (NBS)	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
间二甲苯	分析纯	上海山浦化工有限公司
3, 5-二甲基苯胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
(R)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘	光学纯	东京化成化学株式会社
薄层分析硅胶板		烟台江友硅胶开发有限公司
柱层析硅胶	300~400 目	烟台江友硅胶开发有限公司

2.3.2 实验步骤

2.3.2.1 氯甲醚的合成

向配有回流冷凝管和气体导管的 200 mL 的三口烧瓶中，加入甲醇(35 g, 1.1 mol)和甲醛水溶液(90 g, 其中含甲醛 25 g)。烧瓶用冰盐水冷却，迅速通入干燥的 HCl(g)。醚层约在 2 h 后开始出现，继续通 HCl 气体 2~3 h 直到溶液饱和为止。分出醚层，水层用 CaCl₂ 饱和后继续分出部分醚层。合并醚层，用无水 CaCl₂ 干燥后进行分馏。收集 55~60 °C 的馏分，得氯甲醚 59 g，产率 87%。

2.3.2.2 化合物 27 的合成

将 3, 5-二甲基苯胺(1.22 g, 10 mmol)，浓 HCl(23 mL)，冰水浴、磁力搅拌保持混合液温度在 0~5 °C，然后缓慢加入 NaNO₂(690 mg, 10 mmol)的水溶液 10 mL。保持此温度，搅拌 30 min，得到重氮盐溶液。再将 10 mL 的 KI(3.55 g, 20 mmol)水溶液滴加到此重氮盐溶液中，撤去冰浴，继续搅拌 2 h。终止反应，混合液用

乙酸乙酯萃取 3 次。有机相先后用 NaOH 溶液和饱和 NaCl 水溶液洗涤，无水 Na₂SO₄ 干燥。过滤，减压蒸去溶剂，残余物经硅胶柱层析(石油醚)分离，得 1.633 g **27**，产率 80%。

化合物 **27**：黄色油状液体。

2.3.2.3 化合物 **26** 的合成

将化合物 **27**(2.74 g, 11.8 mmol), NBS(4.41 g, 25.9 mmol), BPO(1.32 g, 4.7 mmol), CCl₄(50 mL)加入到氮气保护的 100 mL 反应瓶中，70 °C 下反应 2 h。反应混合物冷至室温，过滤除去不溶物质，然后用 3×30 mL CH₂Cl₂ 洗涤，减压蒸去溶剂，残余物经硅胶柱层析(石油醚)。得 2.21 g **26**，产率 51%。

化合物 **26**：白色粉末固体。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ_H 4.38 (s, 4H), 7.38 (s, 1H), 7.67 (s, 2H).

2.3.2.4 化合物(*R*)-**22**的合成

将(*R*)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘(1.52 g, 5 mmol)、K₂CO₃(2.90 g, 20 mmol)、丙酮(30 mL)置入 100 mL 的反应瓶中。在室温下滴入 30 mL 氯甲醚的丙酮溶液(其中含氯甲醚 382 mg, 6 mmol)。滴加完毕后继续在室温下反应 5 h。反应混合物过滤除去不溶物质，滤液被注入水中并用乙酸乙酯萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤，无水 MgSO₄ 干燥。过滤后减压蒸去溶剂，残余物经硅胶柱层析[V(石油醚) : V(乙酸乙酯) = 10 : 1]得 0.86 g (*R*)-**22**，产率 50%。

化合物(*R*)-**22**：白色泡状固体。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ_H 3.15 (3H, s), 5.03 (q, *J* = 6.4 Hz, 2H), 5.02 (s, 1H), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.20~7.35 (m, 6H), 7.56 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.87~7.89 (m, 3H), 7.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H).

2.3.2.5 化合物(*R*)-**24**的合成

依次将(*R*)-**22**(1.06 g, 3.2 mmol)、**23**(423 mg, 1.6 mmol)、Cs₂CO₃(2.2 g, 6.4 mmol)、THF(30 mL)加入 100 mL 反应瓶中，磁力搅拌，50 °C 下反应 12 h。反应液冷至室温后，倾入水中，并用乙酸乙酯萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤，无水 Na₂SO₄ 干燥。过滤后减压蒸去溶剂，残余物通过柱层析分离纯化[V(石油醚) : V(乙酸乙酯) = 7 : 1]得到 0.86 g (*R*)-**24**，收率为 71%。

化合物(*R*)-**24**：白色泡状固体。m.p. 80~81 °C;

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ_H 4.82 (d, *J* = 12.8 Hz, 2H), 4.87 (d, *J* = 12.8 Hz, 2H), 4.93 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 5.05 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 6.46 (s, 1H), 6.73 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 6.87 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.10~7.35 (m, 14H), 7.57 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.85~7.96 (m, 8H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 55.75 (CH_3), 70.79 (CH_2), 95.07 (CH_2), 115.79 (C), 117.18 (CH), 120.52 (C), 121.21 (CH), 123.73 (CH), 123.97 (CH), 125.06 (CH), 125.41 (CH), 125.57 (CH), 125.67 (C), 126.24 (CH), 126.30 (CH), 127.84 (C), 127.96 (C), 129.27 (C), 129.29 (CH), 129.84 (CH), 134.01 (C), 134.03 (C), 137.29 (CH), 152.69 (CH), 153.86 (C);

IR (KBr): 3055, 2925, 1954, 1591, 1506, 1240, 1148, 924, 807, 748 cm^{-1} ;

MS (APCI): 835.4 ($\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 100), 836.5 ($\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$, 47);

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{20.8} = +6.8$ (*c* 0.1, CHCl_3).

2.3.2.6 化合物(*R*)-25 的合成

将(*R*)-24(1.7 g, 2.2 mmol)、4 N HCl(10 mL)溶于 THF(20 mL)和甲醇(20 mL)的混合溶剂中, 在 50 °C 条件下搅拌反应 12 h。反应混合物冷至室温后, 倾入 Na_2CO_3 水溶液中, 用乙酸乙酯萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤后减压蒸去溶剂, 残余物通过柱层析分离纯化[V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 3 : 2]得到 1.34 g (*R*)-25, 收率 93%。

化合物(*R*)-25: 白色固体。m.p. 217~218 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 4.89 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 4.93 (s, 2H), 6.59 (s, 1H), 6.81 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.95 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.16~7.39 (m, 14H), 7.84~7.93 (m, 8H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 70.54 (CH_2), 115.07 (C), 115.96 (CH), 116.49 (C), 117.49 (CH), 123.23 (CH), 124.37 (CH), 124.92 (CH), 125.40 (C), 126.00 (CH), 126.39 (CH), 127.28 (CH), 128.06 (CH), 128.13 (CH), 128.31 (C), 129.05 (C), 129.54 (C), 129.75 (CH), 130.83 (CH), 133.76 (C), 133.93 (C), 136.93 (CH), 151.21 (CH), 154.72 (C);

IR (KBr): 3511, 3052, 2869, 1592, 1507, 1247, 1142, 993, 813, 775, 748, 683 cm^{-1} ;

MS (APCI): 747.7 ($\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$, 100), 748.8 ($\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 39);

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{20.8} = +6.8$ (*c* 0.1, CHCl_3).

2.3.2.7 化合物(*R,P*)-20 的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中, 依次加入化合物(*R*)-25(150 mg, 0.2 mmol)、 Cs_2CO_3 (289 mg, 0.8 mmol)、THF(60 mL)、26(86.7 mg, 0.2 mmol), 磁力搅拌, 在 50 °C 下反应 48 h。反应混合物冷至室温后, 倾入水中, 用乙酸乙酯萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤后减压蒸去溶剂, 残余物经硅胶柱层析[V(石油醚) : V(CH_2Cl_2) = 2 : 1]得 140 mg (*R,P*)-20, 收率 73%。

化合物(*R,P*)-20: 白色固体。m.p. 138~139 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 4.51 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 4.62 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H),

4.64 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 4.73 (d, $J = 12.8$ Hz, 2H), 6.30 (s, 1H), 6.46 (s, 1H), 6.40 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.84 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.91 (s, 2H), 7.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.22~7.39 (m, 14H), 7.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.98 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 70.43 (CH_2), 71.12 (CH_2), 93.72 (C), 116.08 (CH), 116.45 (CH), 120.61 (C), 121.38 (C), 123.87 (CH), 123.98 (CH), 124.51 (CH), 125.40 (CH), 125.59 (CH), 126.06 (CH), 126.43 (CH), 126.45 (CH), 127.87 (CH), 127.92 (CH), 127.97 (CH), 129.34 (CH), 129.34 (C), 129.52 (CH), 129.59 (C), 134.05 (C), 134.08 (C), 134.43 (CH), 137.28 (C), 139.56 (C), 153.94 (C), 154.02 (C);

IR (KBr): 3053, 2922, 2859, 2358, 1590, 1506, 1217, 1017, 803, 745, 692 cm^{-1} ;

MS (APCI): 902.2 (M^+ , 100), 903.2 ($\text{M}^+ + 1$, 50), 904.2 ($\text{M}^+ + 2$, 17);

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{24.2} = +126.7$ (c 0.1, CHCl_3).

2.3.2.8 化合物(*R,P*)-21 的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中, 依次加入(*R*)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘(300 mg, 0.4 mmol)、 Cs_2CO_3 (910 mg, 2.8 mmol)、THF(50 mL)、26(272 mg, 0.6 mmol), 磁力搅拌, 保持 50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 72 h。反应液冷至室温后, 倾入水中, 用 CH_2Cl_2 萃取。有机相用饱和 NaCl 溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤后减压蒸去溶剂, 残余物通过柱层析分离纯化[V (石油醚) : V (CH_2Cl_2) = 2 : 1]得到 120 mg (*R,P*)-21, 收率 30%。

化合物(*R,P*)-21: 白色固体。m.p. 221~222 $^{\circ}\text{C}$;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 4.50 (d, $J = 12.8$ Hz, 4H), 4.61 (d, $J = 12.8$ Hz, 4H), 6.26 (s, 2H), 6.86 (s, 4H), 7.20~7.36 (m, 16H), 7.92 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 70.17 (CH_2), 93.73 (C), 116.05 (CH), 120.90 (C), 124.02 (CH), 124.59 (CH), 125.40 (CH), 126.53 (CH), 127.99 (C), 129.47 (C), 129.65 (CH), 133.99 (C), 134.64 (CH), 153.66 (C);

IR (KBr): 3055, 2924, 2359, 1589, 1506, 1200, 1018, 859, 811, 744, 682 cm^{-1} ;

MS (APCI): 1028.8 ($\text{M}^+ + 1$, 100), 1029.8 ($\text{M}^+ + 2$, 54);

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{23.0} = +71.0$ (c 0.1, CHCl_3).

第 3 章 致晶片段的合成

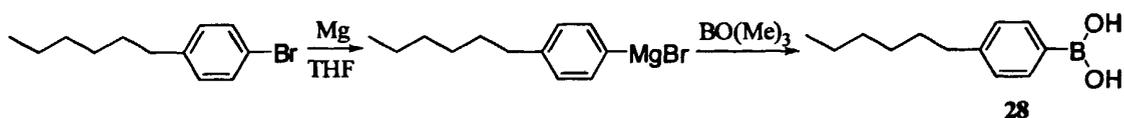
前一章合成的双螺旋母体必须引入致晶基元，才能具有液晶性能。由于双螺旋母体的特殊性，致晶片段的选择和设计显得尤为重要。总的来说，致晶片段的设计需要考虑三方面的问题。首先，致晶片段必须能够含有性能良好的致晶基元。这里我们选择了联苯类、偶氮苯类和 Schiff 碱类致晶基元。其次，致晶片段必须含有活泼的基团，能够成功对双螺旋母体进行修饰，而且要考虑修饰后的目标化合物是不是能够纯化得到。最后，要考虑是否能够方便、经济的获得致晶片段。

3.1 致晶片段的设计

3.1.1 联苯类致晶基元

联苯是一种重要的有机原料，由于其衍生物独特的结构而显示出特殊的作用，近年在医药、染料、液晶等领域的应用研究不断深入，显示了良好的应用前景。联苯类液晶具有优良的光稳定性和化学稳定性，是目前应用最为广泛的一类液晶材料。在目前广泛使用的扭曲向列(TN)型液晶材料中，联苯类化合物占有相当大的比重；而且由于联苯是两个苯环直接相连，没有任何中心桥键，这样可以避免由于中心桥键给液晶带来的不稳定因素^[52]。

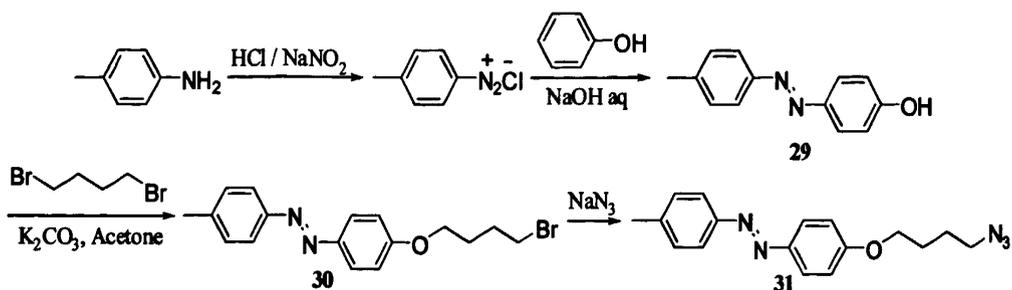
我们设计合成了致晶片段 **28**，它能很方便的与双螺旋母体(*R,P*)-**21** 进行 Suzuki 偶联反应，从而引入末端带烷基长链的联苯类致晶基元。值得注意的是，化合物 **28** 本身并不含联苯结构，但这和在目标分子中引入联苯类致晶基元并不矛盾。致晶片段 **28** 是通过与双螺旋母体结构中连接桥的苯环相连而最终在目标化合物中引入联苯类致晶基元的。



化合物 **28** 的合成实质上是把芳基溴转变为芳基硼酸，通常实现这一转变的方法有两种。第一种方法是利用强碱 BuLi 把芳基溴的 Br 拔下来，得到碳负离子，然后把 B(OMe)₃ 滴加到反应体系中，最后酸化生成芳基硼酸。这种方法的优点是产率较高，但反应条件苛刻，需要在 -78 °C 的条件下反应。第二种方法是把芳基溴先制成溴化镁格氏试剂，然后把 B(OMe)₃ 滴加到格氏试剂中，反应后酸化制得芳基硼酸。该法的优点是反应条件温和，且芳基格氏试剂可以自行制备，方便经济，但反应的产率一般较前面的方法低。基于实验室现有的条件，我们选用第二种方法来合成致晶片段 **28**。

3.1.2 偶氮苯致晶片段

偶氮苯致晶片段是指含反式偶氮苯结构单元的柔性片段化合物。偶氮苯结构在光作用下会发生可逆的顺反异构过程，具有独特的光致取向特性。偶氮苯类液晶材料在液晶显示领域并没有得到广泛应用，原因是这类液晶材料的光稳定性难以控制。但作为新型的液晶材料，在光存储、光信息传输、光信息处理等方面都得到应用。此外，偶氮苯类化合物还具有良好的溶解性、光学性能、热稳定性、制备方法简单等优点^[50]。将偶氮苯基团引入液晶化合物中可以更好地发挥其功能性特点。基于此，我们设计了含偶氮苯致晶基元的致晶片段 **31**。



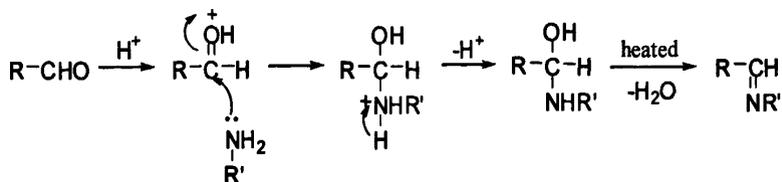
偶氮苯的合成主要有以下三种方法。第一种方法是由亚硝基化合物合成。该方法一般得到结构上对称的偶氮苯类化合物，并且反应需要 200 °C 左右的温度，产率较低。第二种方法是由芳基肼类氧化制备。这种方法较第一种方法还麻烦一些，首先芳基肼类化合物不易制备，其次由于氧化这步容易把芳环一起氧化，产率一般较低。第三种方法是利用重氮盐与芳环的偶联反应来制备。该方法与前面的方法相较，有许多优点：重氮盐容易制备，反应条件温和，且反应时间短，重要的是可以高产率的制备偶氮苯类化合物。该反应亦有其局限性，即芳环必须含有给电子的取代基，如羟基。在这里，我们选用第三种方法来合成 **29**。

这样还不够，化合物 **29** 还需接上柔性链以改善目标化合物的液晶性能。此外，为了能够与带端基炔的双螺旋母体进行 Sharpless 反应，液晶片段还必须引入叠氮。这样就设计了偶氮苯类致晶片段 **31**。

3.1.3 Schiff 碱类致晶单元

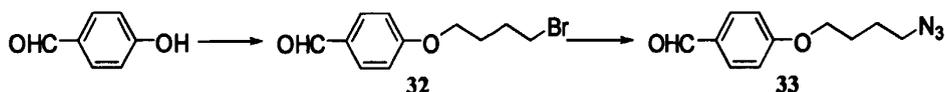
Schiff 碱类化合物作为良好的新功能液晶材料目前已被广泛研究。该类化合物具有液晶性能特殊、热稳定性好、便于进一步修饰等优点，这使它拥有很好的工业应用价值，被广泛地应用于光学记录、信息存储及显示液晶材料领域。Schiff 类液晶材料在光学传感、生物医学、分析化学等领域也都有着广阔的应用前景。因为反式的 Schiff 碱化学性质、光学性质和物理常数等都较稳定，所以在 Schiff 碱液晶材料领域，反式是研究得比较多的构型。

Schiff 碱也称为亚胺，它的合成最简便、最常见的方法是：在酸催化下，羰基化合物与伯胺反应。可能的机理如下：



形成亚胺的反应是可逆的，有水存在势必使亚胺会分解，所以要保证反应体系严格无水才能反应完全。通常加入过量的无水 MgSO_4 除去反应过程中生成的一分子水，使平衡向正反应方向移动。

考虑到亚胺遇水可能容易分解，而生成亚胺的产率一般都很高，所以我们设计最后把亚胺结构引入目标分子中。也就是说，我们不是直接设计一个 Schiff 碱片段来和双螺旋母体反应，而是设计了一个末端带醛基的柔性片段，即化合物 **33**。很明显，我们先用化合物 **33** 连接上双螺旋母体，得到的产物也是一个目标分子，然后再与对甲苯胺反应，引入亚胺结构，最终可以获得了一个 Schiff 碱类的目标化合物。



3.2 结果与讨论

3.2.1 合成方法

3.2.1.1 芳基硼酸的制备

前面已经简单介绍了芳基硼酸制备的两种方法。这里主要讨论经格氏试剂制备芳基硼酸。一锅法(one pot)合成是用格氏试剂制备芳基硼酸比较特别的方法。这里的一锅法是把芳基溴、镁屑和硼酸酯一起加入到反应瓶中。该方法的优点是：反应条件较温和、操作和后处理等简便，但最大的缺点是产率偏低。

最常见的方法是：在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下，把硼酸甲酯滴加到格氏试剂中，并保持这个温度反应一段时间，然后撤去低温，待反应混合物升至室温后，淬灭反应、酸化、后处理，最终制得芳基硼酸。

根据实验室的条件和反应的具体情况，我们对后面的方法进行了如下改进：
 i) 考虑到硼酸酯在缓慢的滴加过程中容易堵塞针头，我们是把格氏试剂滴加到硼酸酯的 THF 溶液中。
 ii) 一般的芳基硼酸在酸化后会以固体的形式析出，直接抽滤，得到的固体经重结晶纯化即可。而化合物 **28** 在室温下呈液体状态，上面的纯化方法显然行不通。这时按照常规的方法就是：后处理，残余物经柱层析得纯的芳基硼酸。但芳基硼酸在硅胶柱中的吸附性很强，经柱层析会有较大的损失。实际上，本文并没有对化合物 **28** 进行纯化，而是经后处理后直接蒸除溶剂备用。首

先, 整个反应过程中产生的有机杂质主要是由格氏试剂引入的, 对溴正己基苯的格氏试剂中主要的杂质正己基苯和 4, 4'-二正己基联苯, 这些杂质不会对进一步的反应产生影响。其次, 由于没有经过干燥, 水肯定是有的, 而水的存在对进一步 Suzuki 偶联反而是有利的。同时, 化合物 28 的结构相对来说很简单, 这个反应本身比较常见, 并且化合物 28 的结构可以从目标化合物的结构中间接的反映出来。很显然, 改进后的方法省去了许多不必要的麻烦, 也更经济, 更环保。

3.2.1.2 重氮偶联制备偶氮苯类化合物

该反应分两步进行。第一步重氮盐的制备。根据反应的具体情况, 首先, 浓盐酸的用量要严格控制好。过多的酸会影响下一步的偶联, 酸量不足会影响重氮盐的稳定性。一般情况下, H^+ 的用量控制在 2.5 eq 左右。其中一个当量用于与芳胺成盐, 一个当量反应生成重氮盐, 剩余的 H^+ 可以维持反应液的酸度, 保证重氮盐的稳定性。其次, $NaNO_2$ 的用量要控制好。过量的 $NaNO_2$ 会氧化下一步反应中苯酚, 或者氧化生成的产物, 不仅影响产率, 而且给分离纯化带来困难。这里我们采用 1 eq $NaNO_2$ 。对于第二步反应, 是把苯酚的水溶液滴加到重氮盐溶液中。在这步反应中, 苯酚溶液的 pH 对反应产率的影响很大。我们用 NaOH 和盐酸来调节苯酚溶液的 pH, 研究发现 pH 控制在 9~10 之间有较高的产率。重结晶纯化后的偶氮苯类化合物 29 在室温下基本是反式的结构。

3.2.1.3 本章中的亲核取代反应

化合物 30 和 32 的合成都属于酚类与卤代烷烃的 Williamson 反应。采用 K_2CO_3 /丙酮体系以较高的产率很方便的引入了柔性的烷基链。

本章中叠氮基的引入也是一个简单的亲核取代。以 NaN_3 为亲核试剂, 以 DMSO 为溶剂, 高产率地得到了最终的致晶片段 31 和 33。为了反应彻底, NaN_3 的用量是过量的, 反应时间也相应延长至 8 h。

NaN_3 是剧毒物质。毒性和氰化物相似, 对细胞色素氧化酶和其它酶有抑制作用, 并能使体内氧合血红蛋白形成受阻。对眼和皮肤有刺激性。如吸入、口服或经皮肤吸收, 可引起中毒死亡。 NaN_3 在加热和碰撞时都容易发生爆炸。为了降低危险系数, 在保证反应进行完全的同时, 我们尽量减少了反应中 NaN_3 的用量, 将它的用量控制在几十毫克。

3.2.2 结构分析

3.2.2.1 化合物 29 的结构分析

在化合物 29 的 1H NMR 谱图中: δ 2.43 处的单峰是与苯环相连的甲基质子的信号, δ 5.30 处较宽的单峰是酚羟基质子的信号, 它们的积分比为 3:1。 δ 6.99、7.30、7.54 和 7.92 处的四组双重峰为苯环上四种不同化学环境质子的吸收峰, 它

们的积分比为 1:1:1:1。由于化合物 29 的两个苯环与偶氮形成一个大共轭体系，苯环上质子的信号均向低场方向移动。含偶氮苯致晶基元的化合物 29 的结构基本上得到了证实。

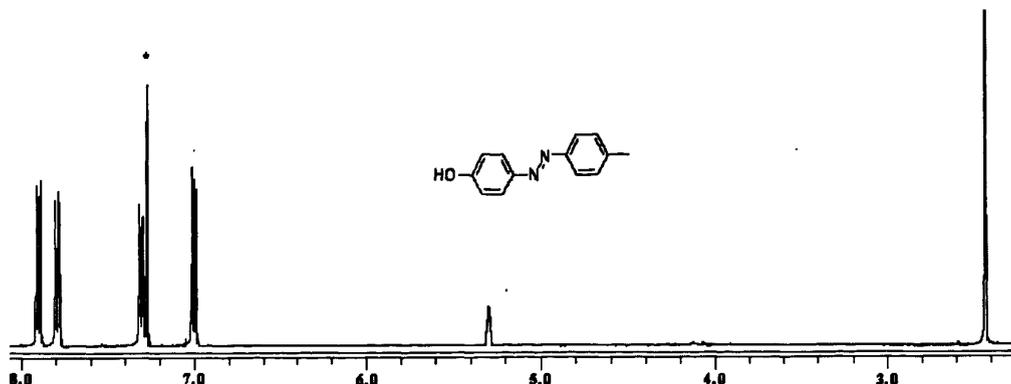


图 3.1 化合物 29 的 ^1H NMR 谱图

3.2.2.2 化合物 30 的结构分析

在化合物 30 的 ^1H NMR 谱图中： δ 2.00 和 2.10 两处的多重峰是烷基链中间的两个亚甲基质子的信号，由于 O 与 Br 的吸电子诱导效应，它们的核外电子云密度降低，核外电子屏蔽作用减弱，最终导致了它们的化学位移向低场方向移动。 δ 2.43 处的单峰是与苯环相连的甲基质子的信号。 δ 3.51 和 4.09 处的三重峰分别是与 Br 相连和与 O 相连的亚甲基质子的信号。 δ 6.99、7.30、7.78 和 7.89 处的四组双峰为苯环上质子的信号，它们的积分均为 2。

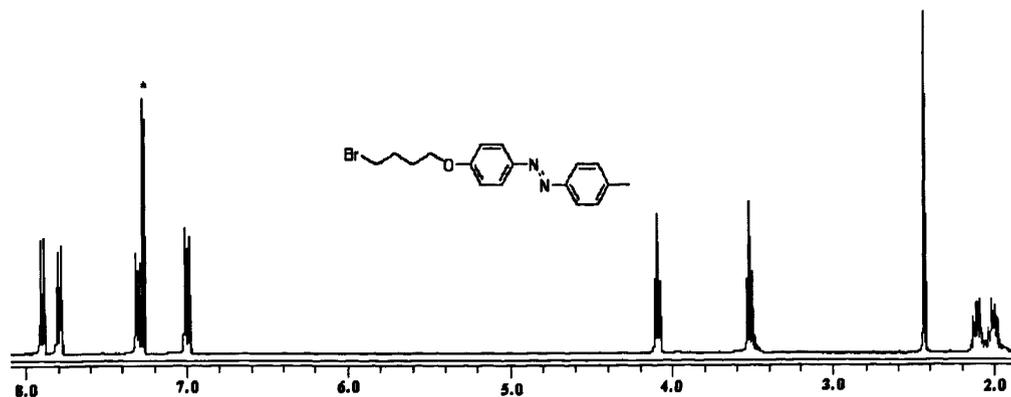


图 3.2 化合物 30 的 ^1H NMR 谱图

3.2.2.3 致晶片段 31 的结构分析

在致晶片段 31 的 ^1H NMR 谱图中： δ 1.83 和 1.90 两处的多重峰是烷基链中间的两个亚甲基质子的信号。 δ 2.43 处的单峰是甲基质子的信号。 δ 3.39 和 4.08 处的三重峰分别是与 Br 相连和与 O 相连的亚甲基质子的信号。 δ 6.99、7.29、7.78 和 7.89 处的四组双峰为苯环上质子的信号，它们的积分均为 2。值得注意的是，化合物 31 与化合物 30 相比较，结构上只差一个取代基。由于叠氮基的吸电子能

力比溴弱，所以与它直接相连的 α 位亚甲基、间接相连的 β 位的亚甲基、甚至 γ 位的亚甲基质子的信号较化合物 30 中对应位置的亚甲基质子的信号在高场一些。

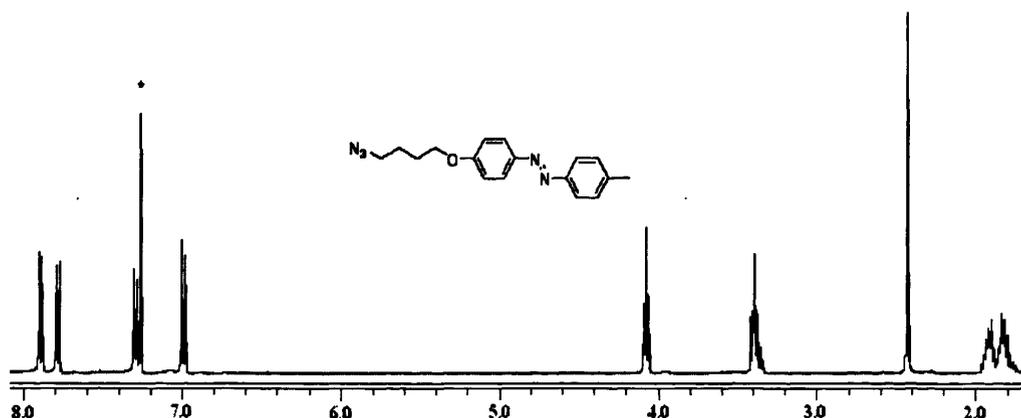


图 3.3 致晶片段 31 的 ^1H NMR 谱图

特别地，在化合物 31 的 IR 谱图中：2094 cm^{-1} 处的吸收峰是 N_3 的特征吸收信号；1636 cm^{-1} 处的吸收峰对应偶氮苯结构中 $\text{N}=\text{N}$ 的特征吸收。致晶片段 31 的结构最终得到了证实。

3.2.2.4 化合物 32 的结构分析

在化合物 32 的 ^1H NMR 谱图中： δ 2.01 和 2.07 两处的多重峰是烷基链中间的两个亚甲基质子的信号，由于 O 与 Br 的吸电子诱导效应，它们的核外电子云密度降低，核外电子屏蔽作用减弱，最终导致了它们的化学位移向低场方向移动。 δ 3.50 和 4.09 处的三重峰分别是与 Br 相连和与 O 相连的亚甲基质子的信号。 δ 6.98 和 7.83 处的两个双重峰是苯环上质子的信号，它们的积分比为 1 : 1。通常在 ^1H NMR 谱图中，醛类物质的甲酰基质子信号在 δ 9~10 之间，这是醛类物质的特征峰。对于化合物 32，这个特征的质子信号出现在 δ 9.88 处。

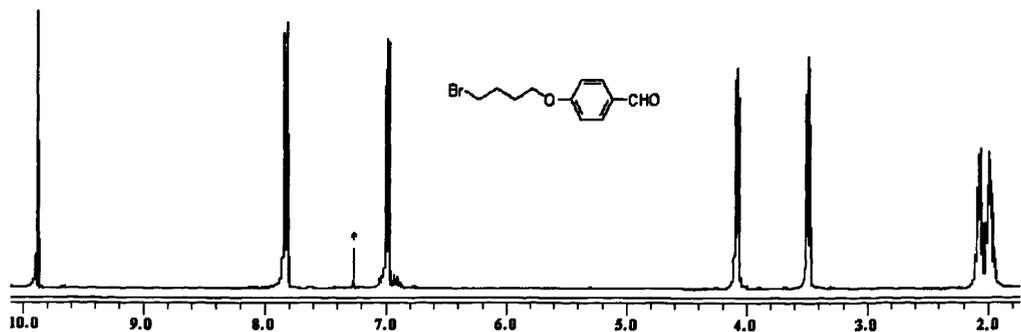


图 3.4 化合物 32 的 ^1H NMR 谱图

3.2.2.5 化合物 33 的结构分析

在化合物 33 的 ^1H NMR 谱图中： δ 1.81 和 1.91 两处的多重峰是烷基链中间的两个亚甲基质子的信号，由于 O 与 Br 的吸电子诱导效应，它们的核外电子云

密度降低,核外电子屏蔽作用减弱,最终导致了它们的化学位移向低场方向移动。 δ 3.39 和 4.08 处的三重峰分别是与 Br 相连和与 O 相连的亚甲基质子的信号。 δ 6.99 和 7.83 处的两个双重峰是苯环质子的信号,它们的积分比为 1 : 1。通常在 ^1H NMR 谱图中,醛类物质的甲酰基质子信号在 δ 9~10 之间,这是醛类物质的特征峰。对于化合物 33,这个特征的质子信号出现在 δ 9.88 处。化合物 33 与化合物 32 相比较,结构上只差一个取代基。由于叠氮基的吸电子能力比溴弱,所以与它直接相连的 α 位亚甲基、间接相连的 β 位的亚甲基、甚至 γ 位的亚甲基的质子的信号较化合物 32 中对应位置的亚甲基质子的信号在高场一些。

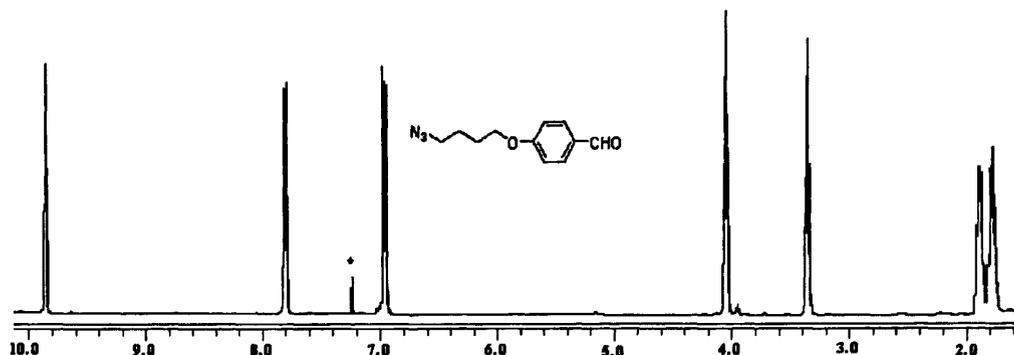


图 3.5 化合物 33 的 ^1H NMR 谱图

在化合物 33 的 IR 谱图中: 2740 cm^{-1} 处的吸收峰对应醛基中 C—H 的吸收; 2098 cm^{-1} 处的吸收峰是 N_3 的特征吸收信号; 1669 cm^{-1} 处的吸收峰是醛的羰基的特征吸收。

3.3 实验部分

3.3.1 仪器和试剂

实验仪器

Varian-400 高分辨核磁共振谱仪	(TMS 内标, CDCl_3)
Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪	液膜法(CH_2Cl_2)
XT-4 双目显微熔点测定仪	北京泰克仪器有限公司(温度计未校正)
SB-2000 旋转蒸发器	上海爱朗仪器有限公司
电热恒温干燥箱	上海博迅实业有限公司仪器厂
AL204 电子天平	上海梅特勒-托利多仪器有限公司
SHZ-DL(III)水循环式真空泵	巩义市予华仪器有限公司

实验试剂	规格	生产产家
CH_3COCH_3	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
二甲亚砜 (DMSO)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂

浓盐酸	36.5%	株洲市化学工业研究所出品
K ₂ CO ₃	分析纯	宜兴市化学试剂厂出品
NaOH	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
NaNO ₂	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
NaN ₃	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
无水 Na ₂ SO ₄	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
对羟基苯甲醛	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
对甲苯胺	分析纯	上海山浦化工有限公司
1,4-二溴正丁烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
薄层分析硅胶板		烟台江友硅胶开发有限公司
柱层析硅胶	300~400 目	烟台江友硅胶开发有限公司

3.3.2 实验步骤

3.3.2.1 化合物 28 的合成

依次将稀盐酸处理过的镁屑(75 mg, 3.2 mmol)、一小粒碘加入到 100 mL 反应瓶中, 接回流冷凝装置, N₂ 保护。在另一个容器中将对溴己基苯(720 mg, 0.61 mL, 3.0 mmol)溶于 THF(20 mL), 将该溶液的 1/3 用注射器加到反应瓶中。电吹风加热引发, 引发过程中暂不开搅拌。待反应液中碘的颜色变淡或褪去, 停止电吹风加热, 油浴, 磁力搅拌, 再慢慢滴加另外 2/3 的对溴己基苯的四氢呋喃溶液。在尽量保持反应液微沸的状态下继续反应 3 h, 制得的格氏试剂冷却备用。

依次将 THF(10 mL)、B(OMe)₃(320 mg, 0.35 mL, 3.2 mmol)加入到 N₂ 保护的 100 mL 反应瓶中。反应瓶置于 -20 °C 左右的低温槽中, 磁力搅拌, 将前面冷却好的格氏试剂缓慢滴加到反应液中。滴加完毕继续低温反应 1 h 后, 取出反应瓶。待反应液温度升至室温后, 先用少量稀盐酸溶液淬灭反应, 减压蒸去 THF, 然后将反应液注入 40 mL 稀盐酸溶液中, 用 CH₂Cl₂ 萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤后, 减压蒸除溶剂, 得无色油状物。

3.3.2.2 化合物 29 的合成

依次将对甲苯胺(3.21 g, 30 mmol)、浓盐酸(7.5 mL)、水(20 mL)加入到 250 mL 的烧杯中, 搅拌至固体完全溶解, 冰浴, 磁力搅拌。待冷却数分钟后, 将 NaNO₂(2.07 g, 30 mmol)和水(30 mL)配成的溶液逐滴滴加到反应体系中, 约 10 min 滴加完毕, 冰浴下继续反应至形成棕红色透明溶液。

然后将苯酚(2.82 g, 30 mmol)的水溶液(pH 调至 9 左右)滴加到上述重氮盐溶液中, 观察到有橘黄色固体生成, 边滴加边剧烈搅拌。滴加完毕后, 继续在冰浴下反应 2 h, 析出大量的橘黄色固体。抽滤, 固体用无水乙醇重结晶, 得到 5.01 g

29, 收率 80%。

化合物 29: 橘黄色固体。m.p. 152~153 °C;

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 2.43 (s, 3H), 5.30 (s, 1H), 6.99 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H).

3.3.2.3 化合物 30 的合成

依次将化合物 29(2.12 g, 10 mmol)、 K_2CO_3 (5.52 g, 40 mmol)、1, 4-二溴丁烷(2.59 g, 1.45 mL, 12 mmol)、丙酮(30 mL)加入 100 mL 的反应瓶中, 50 °C 下反应 5 h。减压蒸去丙酮, 用 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 体系萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤后减压蒸去溶剂, 残余物通过柱层析分离纯化[先用纯石油醚冲下过量的 1, 4-二溴丁烷, 然后改用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 3 : 1$]得到 3.2 g 30, 收率 92%。

化合物 30: 橘黄色固体。m.p. 81~82 °C;

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 2.00 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 3.51 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.09 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H).

3.3.2.4 化合物 31 的合成

依次将化合物 30(174 mg, 0.5 mmol)、 NaN_3 (39 mg, 0.6 mmol)、二甲亚砜(6 mL) 置入 50 mL 的反应瓶中, 40 °C 下反应 8 h, 反应液注入大量水中, 用 CH_2Cl_2 萃取三次。有机相经水洗, 饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤后减压蒸去 CH_2Cl_2 , 残余物通过柱层析分离纯化[$V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 3 : 1$]得到 150 mg 31, 收率 93%。

化合物 31: 橘黄色固体。m.p. 56~57 °C;

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 1.83 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 3.39 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.08 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H);

IR (KBr) ν : 3069, 2958, 2925, 2851, 2094(N_3), 1636 ($\text{N}=\text{N}$), 1596, 1575, 1507, 1462, 1424, 1390, 1348, 1308, 1247, 1165, 1083, 802, 745 cm^{-1} .

3.3.2.5 化合物 32 的合成

依次将对羟基苯甲醛(0.61 g, 5.0 mmol)、 K_2CO_3 (2.76 g, 20 mmol)、1, 4-二溴丁烷(2.59 g, 1.45 mL, 10 mmol)、丙酮(20 mL)加入 100 mL 的反应瓶中, 50 °C 下反应 4 h。减压蒸去丙酮, 用 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 体系萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤后减压蒸去溶剂, 残余物通过柱层析分离纯化[先用纯石油醚冲下过量的 1, 4-二溴正丁烷, 然后改用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2 : 1$]

得到 1.0 g **32**, 收率 82%。

化合物 **32**: 无色透明液体。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 2.01 (m, 2H), 2.07 (m, 2H), 3.50 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.09 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 9.88 (s, 1H).

3.3.2.6 化合物 **33** 的合成

依次将化合物 **32**(129 mg, 0.5 mmol)、 NaN_3 (39 mg, 0.6 mmol)、二甲亚砜(5 mL) 置入 50 mL 的反应瓶中, 40 °C 下反应 8 h, 反应液注入大量水中, 用 CH_2Cl_2 萃取三次。有机相经水洗, 饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤后减压蒸去 CH_2Cl_2 , 残余物通过柱层析分离纯化 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2 : 1$] 得到 100 mg **33**, 收率 90%。

化合物 **33**: 无色透明液体。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 1.81 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 3.3 9(t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.08 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 9.88 (s, 1H);

IR (KBr) ν : 3074, 2948, 2875, 2740, 2098 (N_3), 1669 (C=O), 1601, 1578, 1509, 1470, 1428, 1395, 1352, 1310, 1257, 1161, 1110, 832, 749 cm^{-1} .

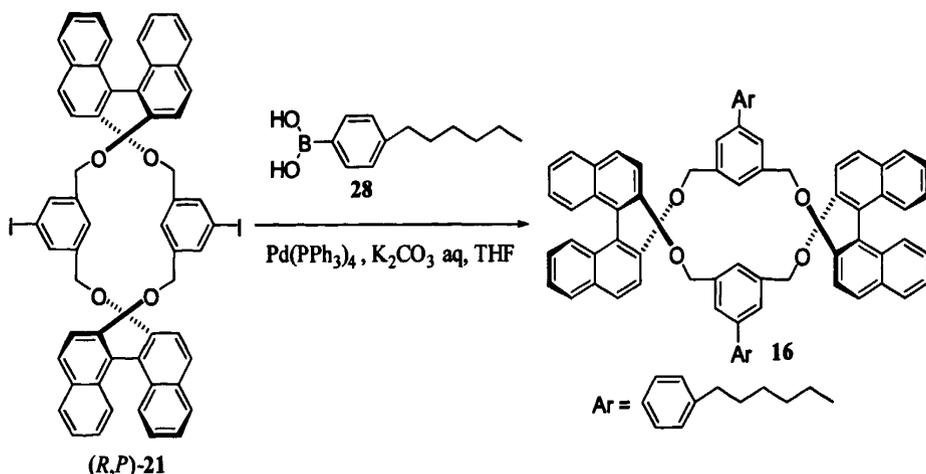
第 4 章 双螺旋衍生物目标分子的合成

前面两章分别介绍了双螺旋母体的合成和致晶片段的设计合成。本章了我们设计合成了四个目标分子 **16**、**17**、**18** 和 **19**，都是具有潜在液晶性能的双螺旋衍生物。其中，**16** 不仅含有单一手性的双螺旋结构，而且含联苯致晶基元和末端柔性链，还有结构上的对称性，这些都预示着作为独特新型液晶功能材料的潜力。**17** 含有苯环和三唑环相连的结构，即含有一个特殊的致晶基元，同时柔性链的末端含有吸电子的醛基，总的说来化合物 **17** 也是一个独特的液晶功能化合物。目标化合物 **18** 和 **19** 分别含有偶氮苯致晶基元和 Schiff 碱致晶基元，也是具有潜在液晶性能的双螺旋衍生物。

4.1 目标分子合成设计

目标分子的合成，也即对双螺旋母体进行致晶修饰。**16** 是由化合物 **28** 直接与双螺旋母体化合物(*R,P*)-**21** 连接得到，利用 Suzuki 偶联很方便的实现。双螺旋衍生物 **17** 和 **18** 是在双螺旋母体化合物(*R,P*)-**20** 上引入端基炔的连接桥后分别与致晶片段 **33** 和 **31** 连接得到，这里涉及到点击化学(Click Chemistry)中经典的 Sharpless 反应。目标化合物 **19** 由另一个目标化合物 **17** 与对甲苯胺反应引入 Schiff 碱致晶基元得到。

4.1.1 Suzuki 偶联



目标化合物 **16** 的合成是利用经典的 Suzuki 偶联反应。Suzuki 偶联反应是指在碱和钯催化剂的作用下有机硼化物与卤代烃、磺酸酯等交叉偶联生成碳-碳键的反应。该反应具有条件温和、原料低毒性、反应易处理、高度的区域选择性、立体选择性以及良好的官能团容忍性等优点。Suzuki 偶联反应是 Akira Suzuki 和

Norio Miyaura 在二十世纪八十年代发现的^[62-63]。

Suzuki 偶联反应的机理^[64]通常被认为是包括三个步骤的催化循环：i)氧化加成；ii)转移金属化；iii)还原消除。Suzuki 反应的催化剂可以是 Pd(II)，也可以是 Pd(0)，但 Pd(0)在催化过程中先要活化为 Pd(II)才能起作用。在 Suzuki 反应中，碱的加入对转金属的发生起着重要的促进作用。该反应常用碱有 Na₂CO₃、K₂CO₃、NaOH 等。常用的溶剂有很多，研究证明水的存在有利于偶联反应的进行，而其他碳-碳偶联反应大多需要在无水的条件下进行。

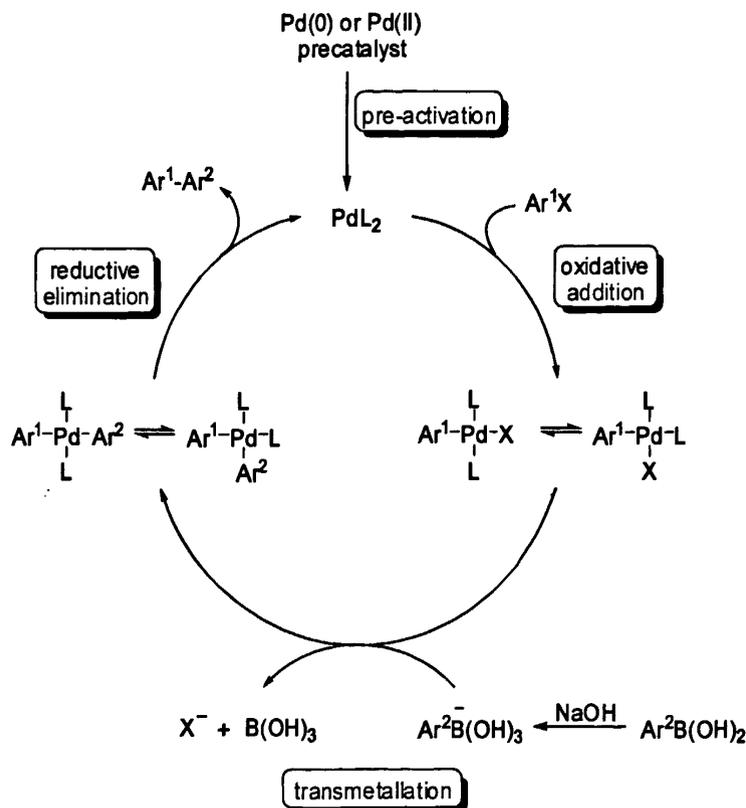
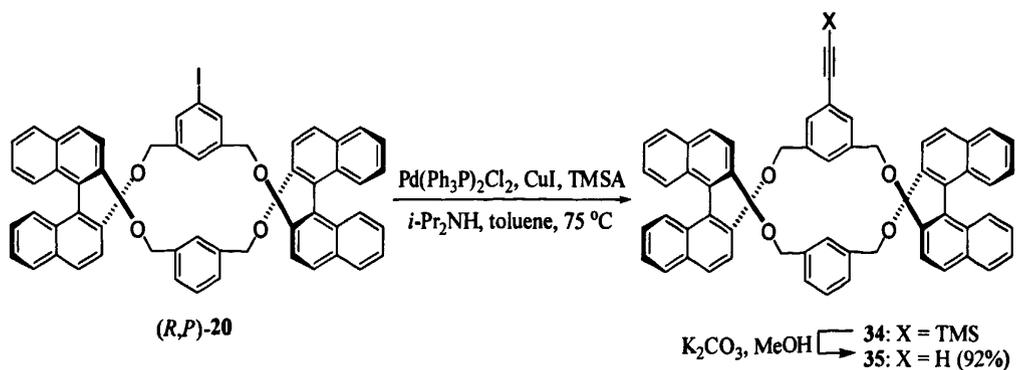


图 4.1 Suzuki 反应的催化循环机理

4.1.2 Sonogashira 反应



与目标化合物 **16** 不同的是,目标化合物 **17** 和 **18** 不是直接由双螺旋母体和致晶片段偶联得到。它们的合成需要先在双螺旋母体(*R,P*)-**20** 上引入端基炔,然后通过点击化学(Click Chemistry)中经典的 Sharpless 反应实现与末端带叠氮基的致晶片段的连接。双螺旋母体端基炔的引入是通过 Sonogashira 偶联反应实现的。

Sonogashira 反应是指在 Pd(0)-Cu(I)催化下的卤代芳烃或卤代烯烃与末端炔烃的交叉偶联反应。这是制备非端基炔的一个很重要的方法^[65]。该反应的机理^[66]如图 4.2 所示。首先末端炔烃在 Cu(I)的作用下被活化生成炔铜,炔铜与 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 发生金属转移化反应,再进行还原消除得到 Pd⁰(PPh₃)₂。然后 Pd(0)与卤代芳烃或卤代烯烃发生氧化加成,接着和另一当量的炔铜发生金属转移化反应,最后经还原消除,生成偶联产物,同时再生成 Pd(0),从而形成一个完整的催化循环。胺在反应中起着非常重要的作用,其一促进炔铜的产生,其二吸收反应中产生的卤化氢。Sonogashira 反应经常有少量的炔的二聚物(Dimer)生成。

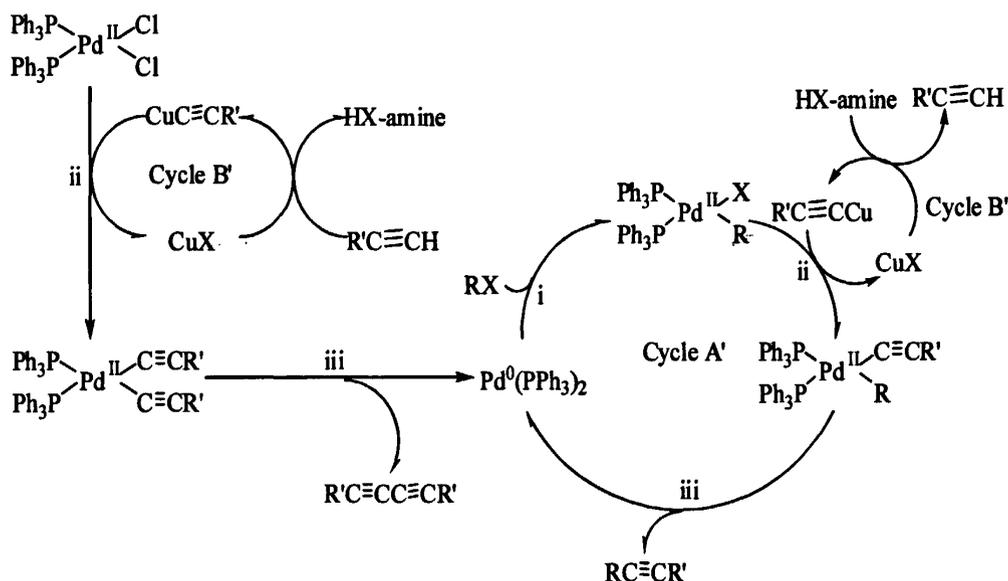
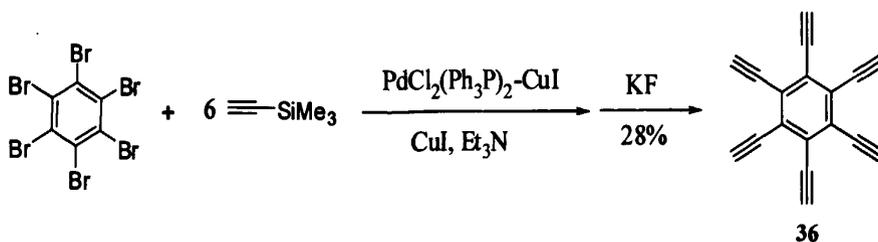


图 4.2 Sonogashira 反应机理

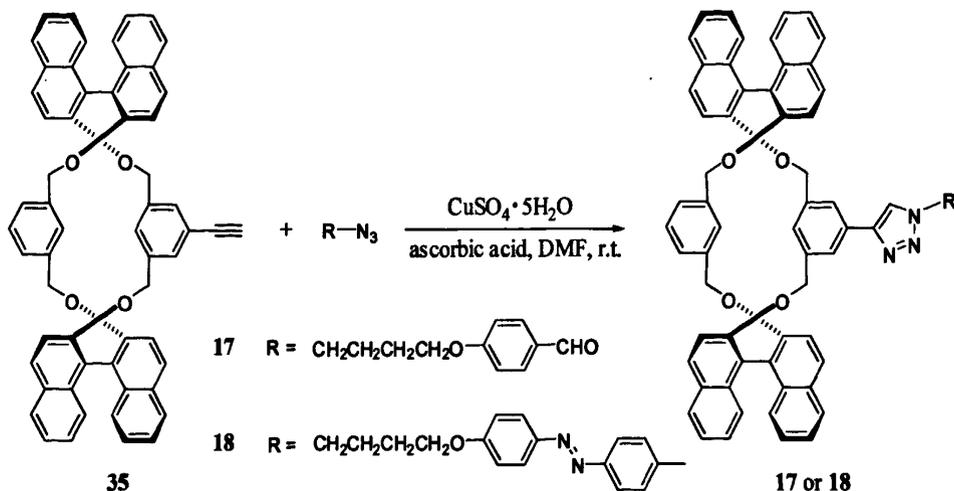


Sonogashira 反应在有机合成中得到了广泛的应用。化学家们利用该反应合成了许多构造有趣的化合物。如 Diercks 等人利用六溴苯和 TMSA 的 Sonogashira 反应得到了一个车轮轴形状的六乙炔基苯 **36**^[67]。

在我们设计的合成路线中,各连接桥的引入就是利用了 Sonogashira 偶合反应。出于溶解度的考虑使用了甲苯和二异丙胺的混合溶剂,增加反应物在体系中

的溶解度。在氮气保护下进行反应，以避免 Pd(0) 催化剂被氧气氧化而失活。在此催化体系中，Pd(PPh₃)₂Cl₂ 与 CuI 使用 1 : 1 的摩尔数比，催化剂的用量为原料的 0.05~0.1 摩尔数左右，反应温度在 75 °C 左右。

4.1.3 Sharpless 反应



由于“点击化学”简便、经济、环保的特点，广受化学家们的青睐。近年来，应用“点击化学”的反应合成出结构复杂的新型功能材料或药物分子是有机化学的重大课题。Sharpless 反应是“点击化学”中研究得相当多的一类反应，实质上是铜催化的叠氮化物-炔环加成反应，但一般仅限于端位炔。非催化的叠氮化物-炔环加成反应早在 1893 年被发现，并得到了应用^[68]。2001 年，丹麦的 Meldal 研究组^[69]与美国的 Sharpless 研究组^[70]分别独立发现了铜催化的反应。

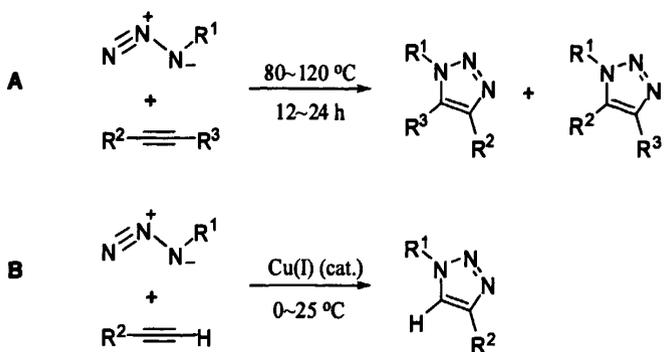


图 4.3 非催化(A)及铜催化(B)的叠氮化物-炔环加成反应

Sharpless 反应充分体现了“点击化学”的目标和思想。由于其反应基团的特殊性质，这一反应非常有用。一方面，叠氮化物和炔烃的化学势能都很高，它们融合成三唑环时放出大于 188 kJ/mol 的热量。另一方面，叠氮化物和炔烃对亲核试剂、亲电试剂和一般的溶剂均表现出惰性。叠氮化物是目前唯一有此性质的 1, 3-偶极试剂。更重要的是，叠氮化物和炔烃几乎完全不与生物分子发生反应，它

们小，极性相对弱，不能形成强氢键，对连接在其上的其他结构的性质没有显著的影响，而且它们都可以很容易地引入到有机化合物中。该反应的不足之处是反应速率很慢，对于非活化炔烃，一般需要长时间加热。

Sharpless 反应中的催化剂是 Cu(I)，反应的机理目前并不能肯定。在 2002 年，Sharpless 的研究组报道了一例简单的 Sharpless 反应，并提出了该反应的可能机理^[70]。如图 4.4 所示，这一机理包括三个步骤的催化循环：i)氧化加成。Cu(I)的配合物插入到末端炔的 C—H 中，形成金属炔化物 I。ii)与叠氮成环。这是反应的主要过程，经历了两个过渡态，其中包括六元环状过渡态。这一步决定着反应的速度。iii)还原消除。脱去 Cu(I)的配合物，最终生成产物。

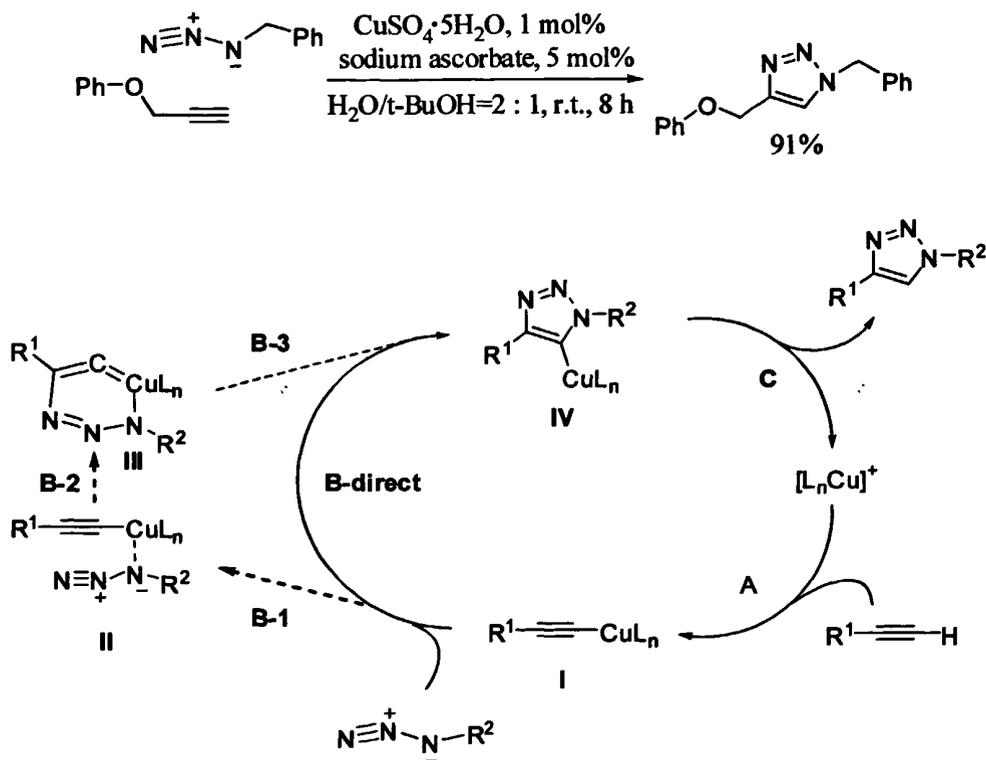


图 4.4 Sharpless 反应可能的催化循环机理

在大量文献调研的基础上，我们设计了利用 Sharpless 反应合成目标化合物 17 和 18。根据反应的具体情况和双螺旋母体的特殊性，我们采用 DMF 做溶剂，CuSO₄·5H₂O/抗坏血酸体系催化，室温下反应，薄层色谱分析跟踪反应进程。

4.1.4 Schiff 碱的合成

为了得到新的类型的具有潜在液晶性能的双螺旋衍生物，我们设计了目标分子 19。即在化合物 17 的基础上，引入 Schiff 碱致晶基元。醛与氨基形成 Schiff 碱的反应在第三章已经介绍过，这里不再详述。17 与对甲苯胺反应得到目标化合物 19，出于溶解度考虑，我们采用无水乙醇和四氢呋喃的混合溶剂。

4.2 结果与讨论

4.2.1 实验结果讨论

双螺旋母体化合物(*R,P*)-**21** 致晶片段 **28** 发生 Suzuki 偶联, 几乎定量地得到目标化合物 **16**。实验结果证明了基于光学活性联萘酚模板的双螺旋母体可以在温和的条件下被修饰, 这为合成双螺旋衍生物新型功能材料提供了一个途径。

(*R,P*)-**20** 通过 Sonogashira 反应引入了末端带 TMS 保护基的乙炔基, 经脱 TMS 释放出乙炔基的末端氢。特别地, 我们采用碳酸钾为碱, 四氢呋喃和甲醇 1:1 的混合溶剂, 室温下反应 5 h, 定量地脱去了 TMS 保护基得到 **35**。

双螺旋母体引入乙炔基连接桥后, 与致晶片段 **33** 和 **31** 通过 Cu(I)催化的叠氮-炔成环反应分别得到具有潜在液晶性能的双螺旋衍生物 **17** 和 **18**, 产率均高达 90%。该反应条件温和, 又是一种对双螺旋母体进行选择性的有效的方法。

目标化合物 **19** 由 **17** 进一步与对甲苯胺反应得到, 产率也很高。很明显, 目标化合物 **19** 和 **18** 结构上仅有微小的差别。我们设计 **19**, 一方面是为了方便对比研究, 另一方面得到的是一种含 Schiff 碱致晶基元的目标化合物。但化合物 **19** 放置一段时间容易发生顺反异构, 而且对热不稳定, 遇水发生分解等。

4.2.2 结构表征

重要的中间化合物 **34** 和 **35** 的结构通过 NMR、MS、IR 等得到确认。目标化合物 **16**、**17**、**18** 通过 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、DEPT、IR、UV 也得以确认。由于目标化合物 **19** 的不稳定因素, 只对它进行了 $^1\text{H NMR}$ 的表征, 借助与 **18** 的 $^1\text{H NMR}$ 谱进行对比, 目标化合物 **19** 的结构也基本上得到确认。

4.2.2.1 化合物 **16** 的结构分析

在化合物 **16** 的 $^1\text{H NMR}$ 谱上, δ 0.92 处的三重峰为末端脂肪碳链上甲基质子的信号, δ 2.63 处的三重峰是脂肪碳链与苯环相连的亚甲基质子信号, δ 1.27~1.36 和 δ 1.63 附近的多重峰为脂肪碳链上其他亚甲基质子的信号。 δ 4.70 附近的一组 dd 峰为双螺旋母体上亚甲基质子的特征信号。 δ 6.42 和 6.89 两处的单峰是双螺旋母体中苯环连接桥质子的信号, 它们的积分比为 1:2。 δ 6.93 和 7.10 处的两组双峰是末端片段苯环质子的信号。萘环质子的吸收信号在 δ 7.23~7.87 之间。各部分信号的面积积分比与目标化合物 **16** 的结构相符。

化合物 **16** 的 $^{13}\text{C NMR}$ 谱和 DEPT 谱对比分析。化合物 **16** 的分子存在磁等同, 由结构可知在碳谱上应有 25 条谱线。其中甲基碳 1 条, 亚甲基碳 6 条, 三级碳 10 条, 四级碳 8 条。而实测结果为共有 24 条碳谱线。 δ 14.15 处的谱线是甲基碳的信号, δ 22.68、29.05、31.55、31.79 和 35.61 处是末端脂肪碳链亚甲基碳的信号。 δ 71.28 处是双螺旋母体中亚甲基碳的特征信号。分析局部放大的谱图可知,

唯一一条较短三级碳谱线与另一条三级碳谱线在 δ 123.80 处发生重叠，由此谱线减少的现象得到了解释。8 条四级碳的谱线也均被对应，其中 3 条较短的四级碳谱线出现在 δ 137.54、140.54 和 141.90 处。综上所述，16 的结构进一步得到证明。

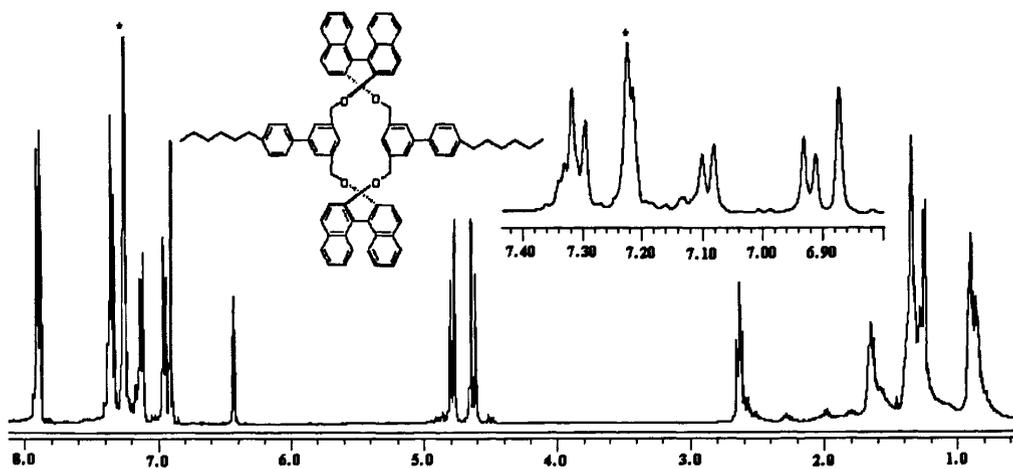


图 4.5 化合物 16 的 ^1H NMR 谱图

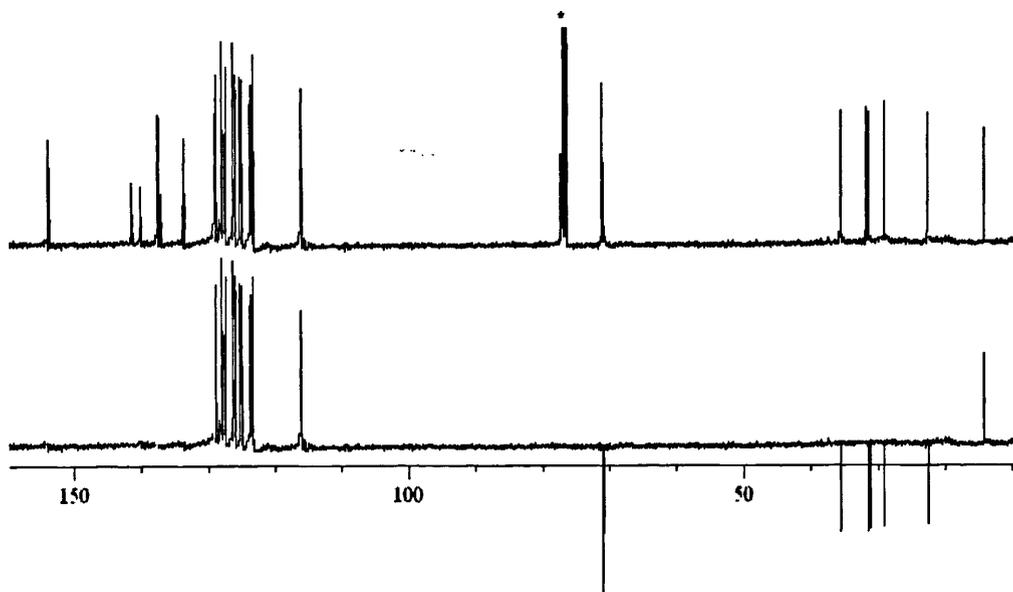


图 4.6 化合物 16 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱

4.2.2.2 化合物 34 的结构分析

在化合物 34 的 ^1H NMR 谱上， δ 0.26 处对应 TMS 保护基甲基质子的信号，由于 TMS 的给电子效应，甲基质子的核外电子云密度增大，所以信号在更高场。 δ 4.50~4.76 之间的两组 dd 峰对应亚甲基质子的信号。 δ 6.35、6.42 和 6.77 三处的单峰均是苯环连接桥质子的信号，它们的积分比为 1:1:2。 δ 6.66 处积分为 2 的双重峰和 δ 6.85 处积分为 1 的三重峰也都是苯环质子的信号。萘环上质子的信号出现在 δ 7.19~7.98 之间，其中 δ 7.91、7.96 和 7.98 处都是可以分辨的双重峰。

并且谱图上各信号的积分比与化合物的结构一致。

化合物 34 的 ^{13}C NMR 谱和 DEPT 谱分析。化合物 34 的分子结构存在磁等同，应该有 33 条谱线，其中一级碳 1 条，二级碳 2 条，炔碳 2 条，三级碳 17 条，四级碳 11 条。而通过 ^{13}C NMR 谱和 DEPT 谱对比实测得共有 31 条谱线。 δ 0.03 处是一级碳的信号， δ 70.91 和 71.26 处是二级碳信号， δ 93.78 和 104.72 处对应炔碳的信号，11 条四级碳的谱线也能全部找出。而三级碳中有两条谱线分别与其他三级碳的谱线发生重叠，由此谱线减少的现象得到解释。并且 δ 120.79、121.24 和 125.43 处是三条较短的三级碳谱线， δ 122.56 处对应一条较短的四级碳谱线，这一信息进一步证明了化合物 34 的结构。

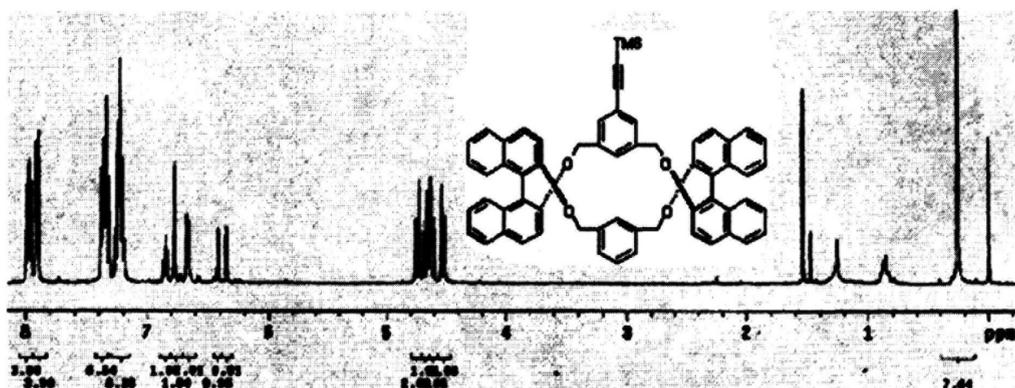


图 4.7 化合物 34 的 ^1H NMR 谱图

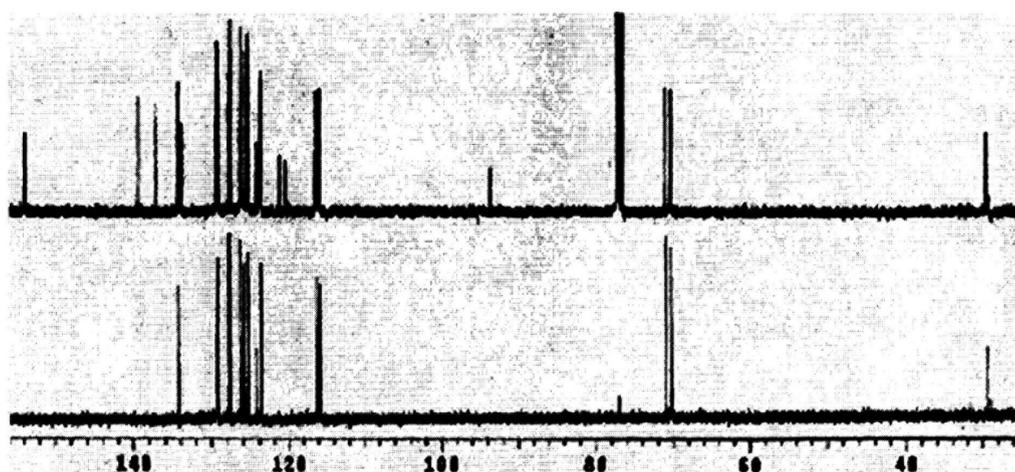


图 4.8 化合物 34 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱

4.2.2.3 化合物 35 的结构解析

在化合物 35 的 ^1H NMR 谱上， δ 2.90 处的单峰是炔氢的信号， δ 4.50、4.59、4.62 和 4.70 处的双重峰实质上是两组亚甲基质子的 dd 峰信号。 δ 6.37、6.44 和 6.73 处是两个苯环上的单峰信号，其积分比为 1:1:2。 δ 6.11 处的双峰和 δ 6.80 处的三重峰也是苯环连接桥质子的信号，积分比为 2:1。这些信息与化合物的结

构是相符的。萘环上质子的信号在 δ 7.18~7.95 之间。从总体上看, 各信号面积的积分比与化合物的结构相符。

由化合物 35 的结构分析可知, 在 35 的 ^{13}C NMR 谱上应该有 32 条谱线。其中二级碳谱线 2 条, 炔碳 2 条, 三级碳 17 条, 四级碳 11 条。通过 ^{13}C NMR 谱和 DEPT 谱对比分析可知, 实际上共有 29 条谱线。 δ 70.85 和 71.15 处为二级碳信号, δ 77.20 和 83.04 处为炔碳信号。三级碳有 2 条谱线与其他谱线发生重叠, 四级碳中有一条谱线与其他谱线有重叠现象, 谱线减少的现象得到了解释。并且 δ 121.53 处有一条较短的四级碳谱线, δ 125.52 和 125.74 处有两条较短的三级碳谱线, 这些信息都与化合物的结构相符。

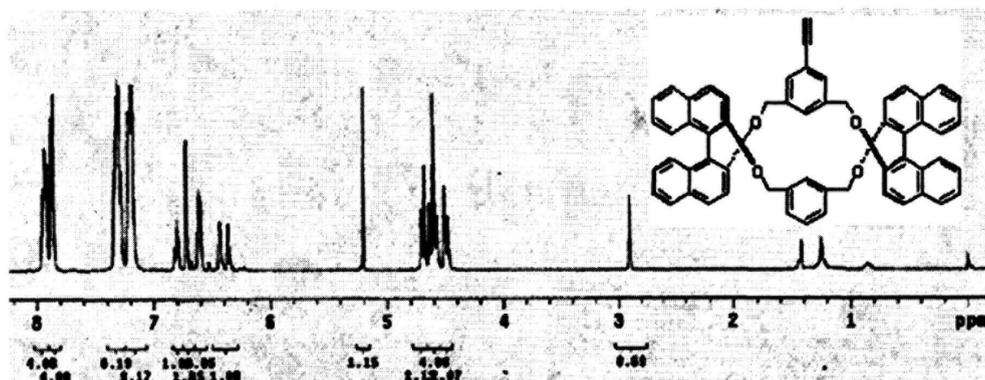


图 4.9 化合物 35 的 ^1H NMR 谱图

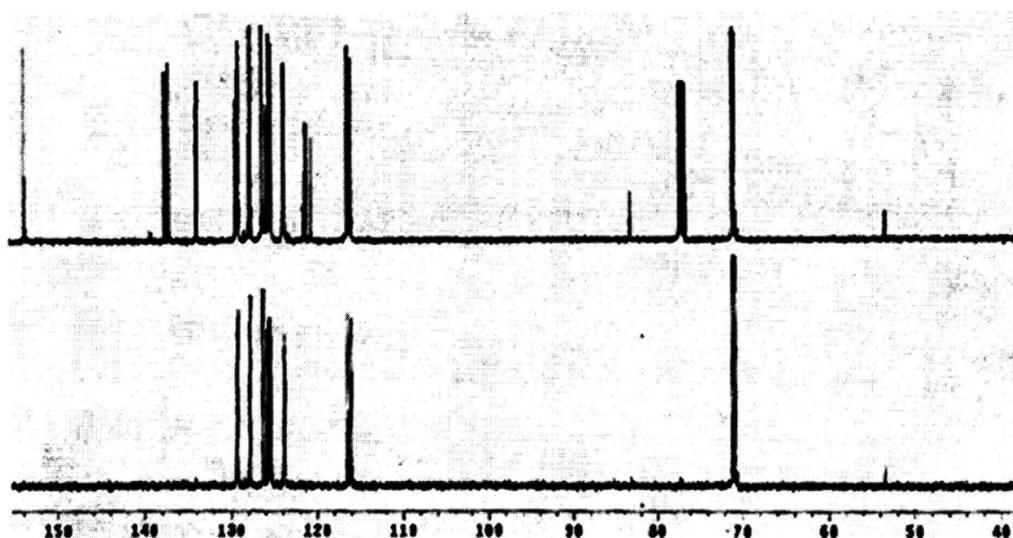


图 4.10 化合物 35 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱

4.2.2.4 化合物 17 的结构分析

在化合物 17 的 ^1H NMR 谱上, δ 1.87、2.16、4.06 和 4.43 处的 4 组多重峰分别是致晶片段部分 4 个亚甲基的质子信号。其中 δ 4.06 处的多重峰为与 O 相连的亚甲基质子信号, 而 δ 4.43 附近的多重峰是与 N 相连的亚甲基质子的信号, 原因

是参与三唑环共轭的 N 的吸电子能力比 O 强。 δ 4.65 和 4.75 附近的两组 dd 峰是双螺旋母体部分亚甲基质子的特征信号。 δ 6.42、6.52 和 7.13 处积分比为 1:1:2 的三组单峰是双螺旋母体部分苯环连接桥质子的特征信号。 δ 6.65 处的双重峰和 δ 6.81 处的三重峰也是双螺旋结构中苯环质子的信号，它们的积分比为 2:1。 δ 6.83 处的单峰则是三唑环上质子的信号。 δ 9.82 处积分为 1 的单峰是醛基质子的特征信号。其他芳香族质子的吸收信号在 δ 7.16~7.97 之间。各质子信号的面积积分比与化合物的结构相符。

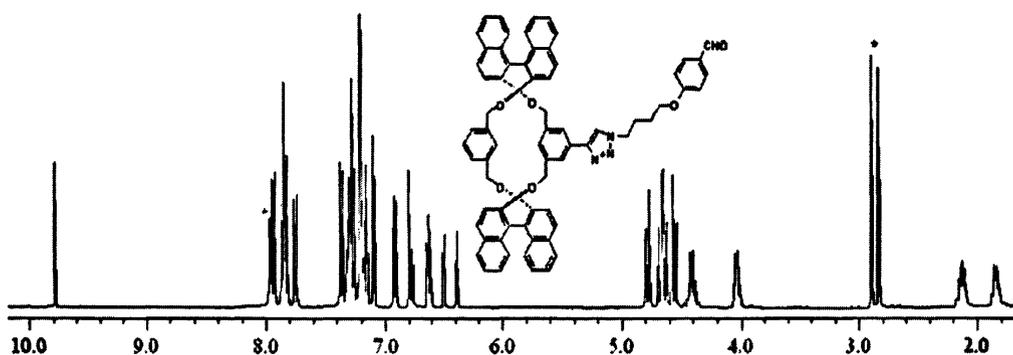


图 4.11 化合物 17 的 ^1H NMR 谱图

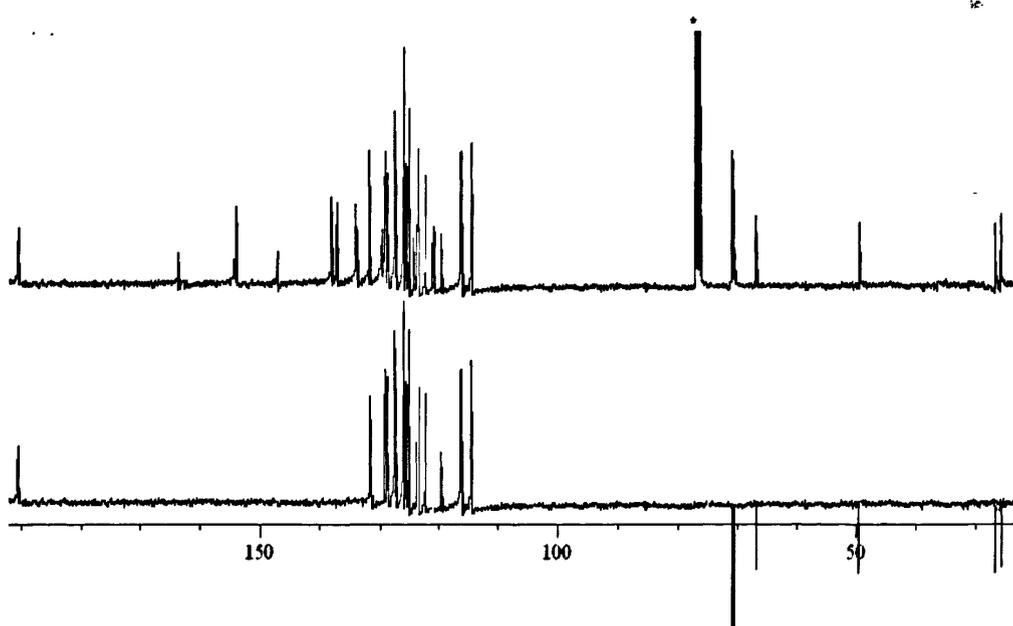


图 4.12 化合物 17 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱

化合物 17 的 ^{13}C NMR 谱和 DEPT 谱分析。化合物 17 的分子存在着磁等同，据结构分析应有 41 条谱线，其中二级碳谱线 6 条，三级碳谱线 21 条，四级碳应有 14 条谱线。而实测得共有 38 条谱线。 δ 26.08、27.08、49.81、67.15、70.89 和 71.25 处的 6 条谱线为二级碳的信号。三级碳的谱线存在重叠，应有 5 条较短的三级碳谱线，实际上只能直接找出 3 条，分别在 δ 119.67、124.54 和 190.73 处， δ 193.73 处的谱线对应醛的羰基碳信号。并且可以根据局部放大的谱图，分析出

另外两条较短的三级碳谱线分别在 δ 125.40 和 127.88 处与其他三级碳谱线重叠。同时 δ 126.37 处也有两条较长的三级碳谱线发生重叠。由此谱线减少的现象得到解释。实测得的四级碳的谱线数与结构分析的结果一致，4 条较短的四级碳谱线分别出现在 δ 129.95、130.02、147.28 和 163.62 处，其中 δ 163.62 处的谱线对应的是三唑环的四级碳。这些信息与目标化合物 17 的结构一致。综上所述，目标化合物 17 的结构得到证明。

4.2.2.5 化合物 18 的结构表征

在化合物 18 的 ^1H NMR 谱中， δ 2.42 处的单峰为甲基质子的信号， δ 1.88、2.16、4.11 和 4.48 处的多重峰分别是致晶片段部分 4 个亚甲基的质子信号。其中 δ 4.11 处(实际上是三重峰)为与 O 相连的亚甲基质子的信号，而 δ 4.48 附近的多重峰是与 N 相连的亚甲基质子的信号，原因是参与三唑环共轭的 N 的吸电子能力比 O 强。 δ 4.65 和 4.76 附近的两组 dd 峰是双螺旋母体结构中两组亚甲基质子的特征信号。 δ 6.40、6.50 和 7.14 处的 3 个单峰是双螺旋母体结构中苯环连接桥的质子信号，它们的积分比为 1:1:2。 δ 6.66 处的双重峰和 δ 6.82 处的三重峰也是双螺旋母体结构中苯环质子的信号，它们的积分比 2:1。 δ 6.86 处的单峰是三唑环上质子的信号。 δ 7.00 处有一个双重峰可以归属到致晶片段部分的苯环质子的信号。其余芳香族质子的信号在 δ 7.17~7.98 之间。各质子信号的面积积分比与化合物的结构相符。

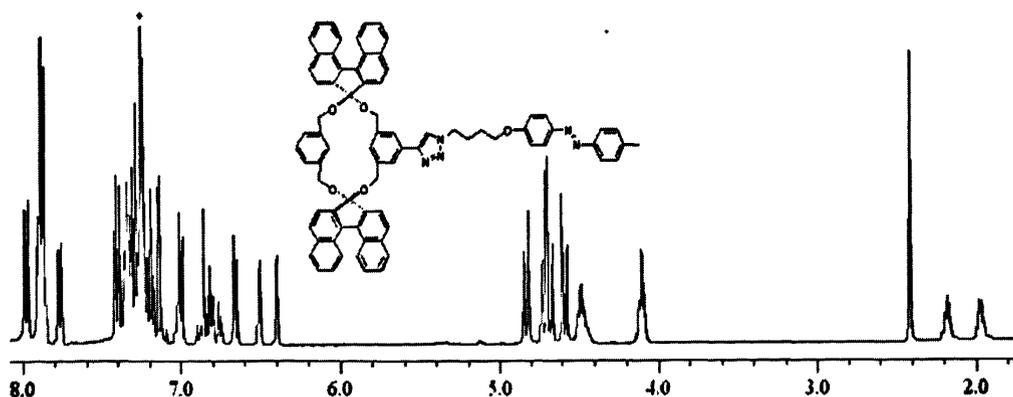


图 4.13 化合物 18 的 ^1H NMR 谱图

化合物 18 的 ^{13}C NMR 谱和 DEPT 谱分析。化合物 18 的分子存在着磁等同，由结构分析应有 45 条谱线。其中甲基碳 1 条，二级碳 6 条，三级碳 22 条，四级碳 16 条。而实际测得共有 41 条谱线。甲基碳的信号可以在 δ 21.46 处找到。 δ 26.31、27.34、49.99、67.15、70.93 和 71.31 处的信号为 6 条二级碳谱线，其中 δ 70.93 和 71.31 处为双螺旋结构中亚甲基碳的特征谱线。三级碳的谱线存在重叠现象，应有 4 条较短的三级碳谱线，实际上只能直接找出两条，分别在 δ 119.74 和 124.54 处。并且可以根据局部放大的谱图，分析出另外两条较短的三级碳谱线分别在 δ

125.47 和 127.92 处与其他三级碳谱线重叠。 δ 122.55 和 126.42 处也各有两条较长的三级碳谱线发生重叠。由此谱线减少的现象得到了解释。四级碳的谱线实测得的与结构分析的结果一致, 6 条较短的四级碳谱线分别出现在 δ 130.04、140.87、147.16、147.34、150.79 和 160.92 处, 其中 δ 160.92 处的谱线对应的是三唑环的四级碳。以上信息与目标化合物 18 的结构一致。

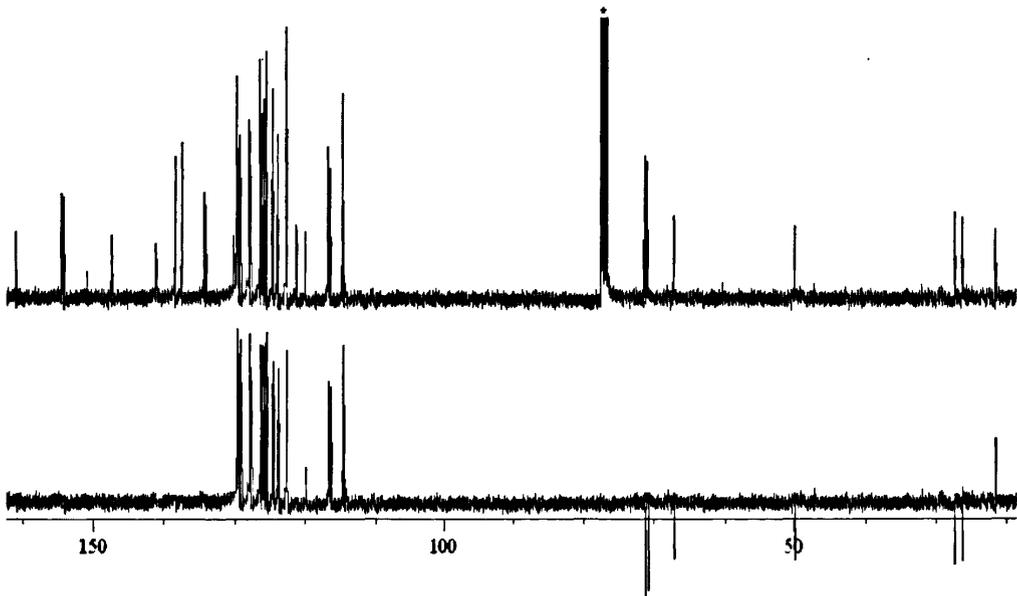


图 4.14 化合物 18 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱

4.2.2.6 化合物 19 的结构解析

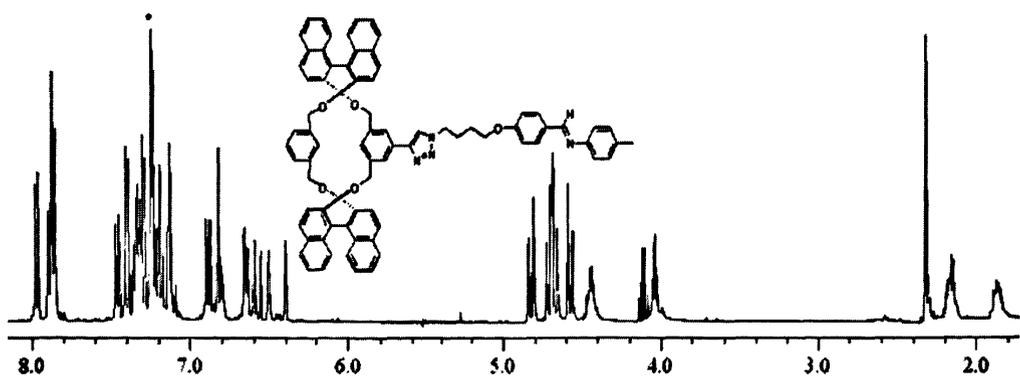


图 4.15 化合物 19 的 ^1H NMR 谱图

在化合物 19 的 ^1H NMR 谱中, δ 2.34 处的单峰为甲基质子的信号, δ 1.87、2.15、4.04 和 4.45 处的多重峰分别是致晶片段部分 4 个亚甲基的质子信号。其中 δ 4.04 处(实际上是三重峰)为与 O 相连的亚甲基质子的信号, 而 δ 4.45 附近的多重峰是与 N 相连的亚甲基质子的信号, 原因是参与三唑环共轭的 N 的吸电子能力比 O 强。 δ 4.59 和 4.75 附近的两组 dd 峰是双螺旋母体结构中两组亚甲基质子的特征信号。 δ 6.40、6.51 和 7.13 处的 3 个单峰是双螺旋母体结构中苯环连接桥的

质子信号，它们的积分比为 1:1:2。 δ 6.65 处的双重峰和 δ 6.80 处的三重峰也是双螺旋母体结构中苯环质子的信号，它们的积分比 2:1。 δ 6.83 处的单峰是三唑环上质子的信号。 δ 6.89 处有一个双重峰可以归属到致晶片段部分的苯环质子的信号。其余芳香族质子的信号在 δ 7.16~7.91 之间。各质子信号的面积积分比与化合物的结构相符。

4.3 实验部分

4.3.1 仪器和试剂

实验仪器

Varian-400 高分辨核磁共振谱仪	(TMS 内标, CDCl_3)
LCQ Advantage LC/MSII 型	质谱仪
Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪	液膜法(CH_2Cl_2)
XT-4 双目显微熔点测定仪	北京泰克仪器有限公司(温度计未校正)
SB-2000 旋转蒸发器	上海爱朗仪器有限公司
P1010 全自动旋光仪	上海精密仪器有限公司
AL204 电子天平	上海梅特勒-托利多仪器有限公司
SHZ-DL(III)水循环式真空泵	巩义市予华仪器有限公司

实验试剂	规格	生产产家
甲苯	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
CH_2Cl_2	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
石油醚	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
冰 CH_3COOH	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
乙酸乙酯	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
二异丙胺	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
无水 CH_3OH	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
DMF	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
浓盐酸	36.5%	中国医药集团上海化学试剂公司
THF	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
K_2CO_3	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
无水 Na_2SO_4	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
无水 MgSO_4	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心

抗坏血酸	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
对甲苯胺	分析纯	上海山浦化工有限公司
三甲基硅基乙炔(TMSA)	分析纯	Aldrich 公司
薄层分析硅胶板		烟台江友硅胶开发有限公司
柱层析硅胶	300~400 目	烟台江友硅胶开发有限公司

4.3.2 实验步骤

4.3.2.1 化合物 16 的合成

依次将化合物(*R,P*)-**21**(50 mg, 0.05 mmol)、含化合物 **28** 的油状物(54 mg, 其中约含 26 mg, 0.12 mmol 的 **28**)、Pd(PPh₃)₄(5 mg, 0.005 mmol)、THF(6 mL)、K₂CO₃ 水溶液(80 mg K₂CO₃ 溶于 2 mL 水中)加入到 N₂ 保护的 50 mL 反应瓶中, 40 °C 下反应 12 h。减压蒸除 THF, 将混合物倒入饱和 NH₄Cl 水溶液中, 用乙酸乙酯萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na₂SO₄ 干燥。过滤后蒸溶剂, 残余物通过硅胶柱层析分离纯化[V(石油醚): V(CH₂Cl₂) = 3 : 1]得到 50 mg **16**, 收率 98%。

化合物 **16**: 白色固体。m.p. 41~42 °C;

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ_H 0.92 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.27~1.36 (m, 12H), 1.63 (m, 4H), 2.63 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 4.70 (dd, *J* = 12.6 Hz, 8H), 6.42 (s, 2H), 6.89 (s, 4H), 6.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.23 (d, *J* = 3.6 Hz, 8H), 7.30~7.36 (m, 8H), 7.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 8H);

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ_C 14.15 (CH₃), 22.68 (CH₂), 29.05 (CH₂), 31.55 (CH₂), 31.79 (CH₂), 35.61 (CH₂), 71.28 (CH₂), 109.73 (CH), 116.38 (CH), 123.76 (C), 123.80 (CH), 124.16 (CH), 125.54 (CH), 126.40 (CH), 126.76 (CH), 127.89 (CH), 128.50 (CH), 129.32 (CH), 129.49 (C), 134.17 (C), 137.54 (C), 137.95 (C), 140.54 (C), 141.90 (C), 154.28 (C);

IR (KBr) ν: 3054, 2960, 2921, 2857, 2362, 1630, 1589, 1508, 1458, 1329, 1268, 1221, 1016, 806, 746 cm⁻¹;

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} 236 nm;

(*R*)-isomer: [α]_D^{21.9} = -44.7 (c 0.1, CH₂Cl₂).

4.3.2.2 化合物 34 的合成

依次将化合物(*R,P*)-**20**(200 mg, 0.2 mmol)、Pd(Ph₃P)₂Cl₂(7 mg, 0.01 mmol), CuI(4 mg, 0.02 mmol)置于 N₂ 保护的反应瓶中。用注射器加入甲苯(30 mL), 二异丙胺(6 mL)。磁力搅拌, 保持反应体系温度为 50 °C, 滴加 TMSA(0.05 mL, 0.3 mmol)后在该温度下继续反应 5 h。反应混合物被倾入饱和 NH₄Cl 水溶液中, 用乙酸乙酯萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤后减压蒸去溶

剂,残余物经硅胶柱层析[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=2:1]得 163 mg **34**,产率 89%。

化合物 **34**: 白色固体。m.p. 233~234 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 0.26 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.52 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 4.62 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 4.67 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 4.74 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 6.35 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.66 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.77 (s, 2H), 6.85 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.19~7.38 (m, 16H), 7.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 0.03 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 70.91 (CH_2), 71.26 (CH_2), 93.78 ($\text{C}\equiv$), 104.72 ($\text{C}\equiv$), 116.22 (CH), 116.51 (CH), 120.79 (C), 121.24 (C), 122.56 (C), 123.83 (CH), 123.89 (CH), 125.43 (CH), 125.51 (CH), 125.59 (CH), 126.00 (CH), 126.38 (CH), 126.39 (CH), 127.85 (CH), 127.85 (C), 127.90 (CH), 129.13 (CH), 129.28 (CH), 129.39 (CH), 129.42 (C), 129.55 (C), 134.09 (C), 134.11 (C), 137.33 (C), 137.67 (C), 154.15 (C);

IR (KBr): 3055, 2924, 2360, 2157 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1591, 1508, 1146, 1018, 852, 804, 746 cm^{-1} ;

MS (APCI): 873.0 (M^++1 , 100), 874.0 (M^++2 , 60), 875.0 (M^++3 , 27);

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{24.3} = +186.2$ (c 0.1, CHCl_3).

4.3.2.3 化合物 **35** 的合成

依次将化合物 **34**(171 mg, 0.2 mmol)、 K_2CO_3 (273 mg, 2 mmol)、THF(20 mL)和甲醇(20 mL)加入反应瓶中,在室温下搅拌 5 h。反应混合物被注入水中并用乙酸乙酯萃取。有机相用饱和 NaCl 水溶液洗涤,无水 MgSO_4 干燥。过滤后减压蒸去溶剂,残余物通过硅胶柱层析分离[V(石油醚):V(CH_2Cl_2)=2:1]得 139 mg **35**,产率 93%。

化合物 **35**: 白色固体。m.p. 144~145 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 2.90 (s, 1H), 4.50 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 4.59 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 4.62 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 4.70 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 6.37 (s, 1H), 6.44 (s, 1H), 6.61 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.73 (s, 2H), 6.80 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.18~7.34 (m, 16H), 7.86~7.95 (m, 8H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 70.85 (CH_2), 71.15 (CH_2), 77.20 ($\text{HC}\equiv$), 83.24 ($\text{C}\equiv$), 116.09 (CH), 116.48 (CH), 120.69 (C), 121.27 (C), 121.53 (C), 123.81 (CH), 123.90 (CH), 125.43 (CH), 125.52 (CH), 125.57 (CH), 125.74 (CH), 125.96 (CH), 126.38 (CH), 126.38 (C), 127.85 (CH), 127.90 (CH), 129.28 (CH), 129.31 (CH), 129.39 (C), 129.41 (CH), 129.55 (C), 134.08 (C), 134.10 (C), 137.30 (C), 137.76 (C), 154.10 (C);

IR (KBr): 3291 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 3055, 2925, 2104 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1591, 1506, 1271, 1219, 1082, 1018, 805, 747 cm^{-1} ;

MS (APCI): 873.7 ($\text{M}^++4\text{H}_2\text{O}+\text{H}^+$, 100), 874.7 ($\text{M}^++4\text{H}_2\text{O}+2\text{H}^+$, 61);

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{24.0} = +239.1$ (c 0.1, CHCl_3).

4.3.2.4 化合物 17 的合成

依次将化合物 35(160 mg, 0.20 mmol)、化合物 33(73.7 mg, 0.24 mmol)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mg, 0.04 mmol)、抗坏血酸(14.1 mg, 0.08 mmol)、DMF(6 mL)置于 50 mL 的反应瓶中, 35 °C 反应 48 h。反应液倾入饱和 NH_4Cl 水溶液中, 用乙酸乙酯萃取。有机相经水洗, 饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤后减压蒸去溶剂, 残余物通过硅胶柱层析分离[先用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2 : 1$ 冲下过量的原料和杂质, 然后改用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 1 : 1$]得 210 mg 17, 产率 96%。

化合物 17: 白色粉末状固体。m.p. 49~50 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 1.87 (m, 2H), 2.16 (m, 2H), 4.06 (m, 2H), 4.40~4.47 (m, 2H), 4.65 (dd, $J = 12.4$ Hz, 4H), 4.75 (dd, $J = 12.4$ Hz, 4H), 6.42 (s, 1H), 6.52 (s, 1H), 6.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.81 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.16~7.36 (m, 14H), 7.39 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.83~7.93 (m, 6H), 7.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 9.82 (s, 1H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 26.08 (CH_2), 27.08 (CH_2), 49.81 (CH_2), 67.15 (CH_2), 70.89 (CH_2), 71.25 (CH_2), 114.63 (CH), 116.27 (CH), 116.42 (CH), 119.66 (CH), 120.91 (C), 121.12 (C), 122.48 (CH), 123.73 (CH), 123.83 (CH), 124.54 (CH), 125.40 (CH), 125.74 (CH), 125.98 (CH), 126.36 (CH), 127.62 (CH), 127.88 (CH), 127.91 (CH), 129.02 (CH), 129.30 (C), 129.40 (CH), 129.52 (C), 129.95 (C), 130.02 (C), 131.97 (CH), 134.07 (C), 134.20 (C), 137.30 (C), 138.24 (C), 147.28 (C), 154.14 (C), 154.32 (C), 163.62 (C), 190.70 (CH);

IR (KBr) ν : 3076, 2950, 2874, 2753, 2362, 1669, 1646, 1601, 1578, 1509, 1269, 1018, 802, 747 cm^{-1} ;

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} 236 nm;

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{21.2} = +136.4$ (c 0.1, CH_2Cl_2).

4.3.2.5 化合物 18 的合成

依次将化合物 35(80 mg, 0.10 mmol)、化合物 31(40 mg, 0.13 mmol)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 mg, 0.02 mmol)、抗坏血酸(7 mg, 0.04 mmol)、DMF(3 mL)置于 50 mL 的反应瓶中, 35 °C 反应 48 h。反应液倾入饱和 NH_4Cl 水溶液中, 用乙酸乙酯萃取。有机相经水洗, 饱和 NaCl 水溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤后减压蒸去溶剂, 残余物通过硅胶柱层析分离[先用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2 : 1$ 冲下过量的原料和杂质, 然后改用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 3 : 1$]得 110 mg 18, 产率 92%。化合物 18: 橘黄色固体。m.p. 126~127 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 1.88 (m, 2H), 2.16 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 4.11 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 4.48 (m, 2H), 4.65 (dd, $J = 12.0$ Hz, 4H), 4.76 (dd, $J = 12.4$ Hz, 4H), 6.40 (s, 1H), 6.50 (s, 1H), 6.66 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.82 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 7.00 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.14 (s, 2H), 7.17~7.38 (m, 16H), 7.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.80~7.95 (m, 8H), 7.98 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} 21.46 (CH_3), 26.31 (CH_2), 27.34 (CH_2), 49.99 (CH_2), 67.15 (CH_2), 70.93 (CH_2), 71.31 (CH_2), 114.62 (CH), 116.31 (CH), 116.51 (CH), 119.71 (CH), 120.97 (C), 121.21 (C), 122.54 (CH), 123.80 (CH), 123.84 (CH), 124.54 (CH), 124.63 (CH), 125.47 (CH), 125.79 (CH), 126.03 (CH), 126.40 (CH), 127.66 (CH), 127.91 (CH), 127.94 (CH), 129.04 (CH), 129.36 (C), 129.42 (CH), 129.56 (C), 129.67 (CH), 130.04 (C), 134.12 (C), 134.25 (C), 137.34 (C), 138.27 (C), 140.87 (C), 147.16 (C), 147.34 (C), 150.79 (C), 154.17 (C), 154.36 (C), 160.92 (C);

IR (KBr) ν : 3067, 2952, 2922, 2849, 2361, 1866, 1644, 1577, 1506, 1457, 1244, 1223, 1016, 807, 743, 669 cm^{-1} ;

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} 236 nm;

(*R*)-isomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{22.2} = -87.2$ (c 0.1, CH_2Cl_2).

4.3.2.6 化合物 19 的合成

依次将化合物 17(110 mg, 0.10 mmol)、对甲苯胺(13 mg, 0.12 mmol)、冰乙酸(用干净的滴管取 5 滴, 约 0.25 mL)、无水乙醇(20mL)、THF(30 mL)加入 100 mL 的反应瓶中, N_2 保护下回流反应 2 h。待反应液冷却至室温, 低温下旋干 THF, 加入无水乙醇, 有淡黄色固体析出, 抽滤, 用无水乙醇冲洗固体, 真空干燥得 100 mg 19, 收率 88%。

化合物 19: 淡黄色固体。m.p. 109~110 $^{\circ}\text{C}$;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} 1.87 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 4.04 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.45 (m, 2H), 4.59 (dd, $J = 12.4$ Hz, 4H), 4.75 (dd, $J = 12.4$ Hz, 4H), 6.40 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.65 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.80 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.16~7.37 (m, 18H), 7.40 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.46 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.85~7.92 (m, 6H), 7.97 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H).

结 论

2, 2'-二取代的联萘衍生物具有高度稳定的构型保持能力, 一方面作为手性配体广泛用于不对称催化, 另一方面可以作为光学活性模板用于构筑具有独特结构的新型功能分子。基于 2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘模板的手性双螺旋化合物及其衍生物, 由于具有独特的拓扑结构和纯的光学活性, 在超分子化学和新型光电功能材料领域具有巨大的潜在应用价值。基于大量的文献调研和本实验室前期的工作, 本文设计了几个具有潜在液晶性能的光学活性双螺旋衍生物目标分子, 并取得了如下成果:

1. 以(*R*)-2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘为模板构筑了分子内双螺旋化合物(*R,P*)-20 和(*R,P*)-21。在设计上, 我们选用化合物 26 为双螺旋结构的连接桥, 成功地引入了 C-I 键活性官能团, 使得(*R,P*)-20 和(*R,P*)-21 可以作为母体化合物方便地被修饰; 并且对于(*R,P*)-20 和(*R,P*)-21, 选择不同的合成路线, 达到了更简便、更经济的目的。在合成上, 我们通过控制反应条件, 使之最大限度地有利于分子内关环反应的进行, 有效地提高了双螺旋母体的产率。

2. 设计了结构简单的致晶片段 28、31 和 33, 并在查找相关文献的基础上改良了反应条件, 最后通过芳基硼酸的制备、重氮盐偶联、Williamson 成醚等一系列反应以较高的产率方便、经济地制备了致晶片段。

3. 通过 Suzuki 反应、Sonagashira 反应和 Sharpless 反应实现了致晶片段与(*R,P*)-21 和(*R,P*)-20 的连接, 以很高的产率分别得到了目标化合物 16~18。接下来, 17 进一步与对甲苯胺反应, 得到目标化合物 19。其中, 16 是含有联苯致晶基元的双螺旋衍生物; 17 中的三唑环与苯环相连, 该结构也是良好的致晶基元, 末端吸电子的醛基, 也有助于改善化合物整体的液晶性能; 此外, 18 含有偶氮苯致晶基元, 19 是含 Schiff 碱致晶基元的双螺旋衍生物。值得注意的是, 我们首先利用 Sonagashira 反应在(*R,P*)-21 的分子上引入端位炔, 然后通过 Sharpless 反应与末端带叠氮基的致晶片段形成三唑环实现二者的连接, 方便、经济并且几乎定量地得到了目标化合物 17 和 18。

本文中重要的中间化合物都经过了 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR、MS 及旋光测定, 目标化合物的结构都通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱的综合表征得到了确认。

参考文献

- [1] Lehn J M. Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 1988, 27(1): 89-112
- [2] Lehn J M. Perspectives in supramolecular chemistry-from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angewandte Chemie International Edition*, 1990, 29(11): 1304-1319
- [3] Hill D J, Mio M J, Prince R B, et al. A field guide to foldamers. *Chemical Reviews*, 2001, 101(12): 3893-4012
- [4] Li Z B, Lin J, Pu L, et al. Macrocyclic Bisbinaphthyl Fluorophores and Their Acyclic Analogues: Signal Amplification and Chiral Recognition. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(19): 6284-6293
- [5] Helgeson R C, Timko J M, Cram D J, et al. Models for Chiral Recognition in Molecular Complexation. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(21): 6762-6763
- [6] Kyba E B, Koga K, Cram D J, et al. Chiral Recognition in Molecular Complexing. *Journal of the American Chemical Society*, 1973, 95(8): 2692-2693
- [7] Akagi K, Guo S X, Mori T, et al. Synthesis of Helical Polyacetylene in Chiral Nematic Liquid Crystals Using Crown Ether Type Binaphthyl Derivatives as Chiral Dopants. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(42): 14647-14654
- [8] Cahn R S, Ingold C, Prelog V. Specification of molecular chirality. *Angewandte Chemie International Edition*, 1966, 5(4): 385-415
- [9] 胡宏纹. 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1978: 152
- [10] Han S, Bond A D, Disch R L, et al. Total syntheses and structures of angular [6]- and [7]phenylene: the first helical phenylenes(heliphenes). *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(17): 3223-3227
- [11] Katz T J, Liu L, Willmore N D, et al. An efficient synthesis of functionalized helicenes. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(42): 10054-10063
- [12] Rajca A, Wang H, Pink M, et al. Annelated Heptathiophene: A Fragment of a Carbon-Sulfer Helix. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(24):

- 4481-4483
- [13] Meng Y, Williams T, Slaven V, et al. Stepwise synthesis and characterization of oligomers based on 1, 1'-binaphthol with 3, 3'-acetylene spacer. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, 9(20): 3693-3707
- [14] Zarges W, Hall J, Lehn J M. Helicity induction in helicate self-organisaton from chiral tris(bipyridine) ligand strands. *Helvetica Chimica Acta*, 1991, 74(8): 1843-1852
- [15] Mizutani T, Yagi S, Morinaga T, et al. Helical chirality induction by point chirality at helix terminal. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(4): 754-759
- [16] Yang K, Campbell B, Birch G, et al. Induction of a ferroelectric S_C^* liquid crystal phase by an atropisomeric dopant derived from 4, 4'-dihydroxy-2, 2'-dimethyl-6, 6'-dinitrobiphenyl. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(40): 9557-9561
- [17] Goodby J W, Chin E. Helical twist and spontaneous polarization direction in ferroelectric smectic liquid crystals 2. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108(16): 4736-4742
- [18] Goodby J W, Chin E, Leslie T M, et al. Helical twist sense and spontaneous polarization direction in ferroelectric smectic liquid crystals 1. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108(16): 4729-4735
- [19] Fox J M, Lin D, Itagaki Y, et al. Synthesis of conjugated helical acetylene-bridged polymers and cyclophanes. *The Journal of Organic Chemistry*, 1998, 63(6): 2031-2038
- [20] Marsella M J, Kim I T, Tham F. Toward conjugated double helical ladder polymers: cyclooctatetrathiophene as a highly versatile double helical scaffold. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(5): 974-975
- [21] Noyori R, Takaya H. BINAP: an efficient chiral element for asymmetric catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 1990, 23(10): 345-350
- [22] 殷元骐, 蒋耀忠. 不对称催化反应进展. 北京: 科学出版社, 2000: 36-37
- [23] Cooke A S, Harris M M. Ground-state strain and other factors influencing optical stability in the 1, 1'-binaphthyl series. *Journal of the Chemical Society*, 1963, 1963(5): 2365-2373
- [24] Pincock R E, Perkins R R, Ma A S, et al. Probability distribution of enantiomorphous forms in spontaneous generation of optically active substances. *Science*, 1971, 174(4013): 1018-1020

- [25] Hall D M, Turner E E. 9:10-Dihydrophenanthrenes 3 Optically active 9:10-dihydro-3:4-5:6-dibenzophenanthrene. *Journal of the Chemical Society*, 1955, 12(5): 1242-1251
- [26] Akimoto H, Shioiri T, Iitaka Y, et al. Determination of the absolute configuration of 1, 1'-binaphthyl and its derivatives by x-ray diffraction. *Tetrahedron Letters*, 1968, 9(1): 97-102
- [27] An D L, Nakano T, Orita A, et al. Enantiopure double-helical alkynyl cyclophanes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(1): 171-173
- [28] 安德烈, 罗峰, 彭志鸿. 光学活性的 2, 2'-二取代 1, 1'-联萘和间吡啶桥构筑的分子内双螺旋化合物的合成. *湖南大学学报自然科学版*, 2002, 29(3): 34-39
- [29] Orita A, Nakano T, An D L, et al. Metal-assisted assembly of pyridine-containing arylene ethynylene strands to enantiopure double helicates. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(33): 10389-10396
- [30] Chandrasekhar S. *Liquid Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994: 35-40
- [31] Reinitzer F. Beitrage zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte fur Chemie*, 1888, 9(1): 421-441
- [32] Lehmann O. Uber fließende Krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, 49(1): 462-472
- [33] Brown G H, Shaw W G. The mesomorphic state-Liquid Crystals. *Chemical Reviews*, 1957, 57(6): 1049-1157
- [34] 王良御, 廖松生. *液晶化学*. 北京: 科学出版社, 1988: 123-125
- [35] 谢毓章. *液晶物理学*. 北京: 科学出版社, 1988: 6-22
- [36] Chandrasekhar S. *Liquid Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1992: 32-38
- [37] Madsen L A, Dingemans T J, Nakata M, et al. Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystals. *Physical Review Letters*, 2004, 92(14): 145505
- [38] Joseph A C. *Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*. Singapore: World Scientific Publishing, 2005: 102-112
- [39] Gennes P G, Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1993: 12-16
- [40] Kopp, V I, Fan B, et al. Low threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals. *Optics Letters*, 1998, 23(21): 1707-1709
- [41] Priestley E B, Wojtowicz P J, Sheng P. *Introduction to Liquid Crystals*. New

- York: Plenum Press, 1974: 63-66
- [42] Yang Z, Chen Y N. Progress and application of five new typies of polymeric liquid crystals. *Applied Chemical Industry*, 2006, 35(1): 4-6
- [43] 徐鹤, 李惟, 于俊荣等. 纤维素基聚合物液晶溶液的发展、现状及展望. *高分子通报*, 2009, 10(3): 31-35
- [44] 赵雅青, 董炎明, 毛微. 甲壳素类液晶高分子的研究. *高分子学报*, 2005, 17(5): 731-735
- [45] Konovalov D, Nguyen H T, Copic M, et al. Structural properties of the ferroelectric phases of a chiral liquid crystal revealed by dynamic light scattering. *Physical Review E*, 2001, 64(010704): 1-4
- [46] Bushby R J, Lozman O R. Discotic liquid crystals 25 years on. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7(5): 343-354
- [47] 宋晓凤, 侯君, 郑远洋. 卤代液晶进展. *液晶与显示*, 1999, 14(1): 50-63
- [48] Alkeskjold T T, Bushby R J, Lozman O R, et al. Integrating liquid crystal based optical devices in photonic crystal. *Optical and Quantum Electronics*, 2007, 39(1): 1009-1012
- [49] 吴熙载, 何海平. *液晶与生物结构*. 北京: 科学出版社, 1983: 7-9
- [50] 李彦, 张庆敏, 黄福志. 表面活性剂溶致液晶体系研究进展. *大学化学*, 2000, 15(1): 5-9
- [51] Chandrasekhar S. *Liquid Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994: 63-108
- [52] An D L, Zhang Y J, Chen Q, et al. Enantiopure Double-Helical Phenylene Ethynylene Cyclophynes with the 2, 2'-Binaphthyl Template. *Chemistry-An Asian Journal*, 2007, 2(10): 1299-1304
- [53] An D L, Chen Q, Zhang Z Y, et al. Selective Tandem Inter/Intramolecular Eglinton Coupling For Chiral Cyclophyne Synthesis. *Synthetic Communications*, 2009, 39(17): 3092-3100
- [54] An D L, Chen Q, Fang J K, et al. Vibrational CD Spectroscopy as a Powerful Tool for Stereochemical Study of Cyclophynes in Solution. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(15): 1689-1692
- [55] Zhu Y L, Gergel N, Pu L, et al. First Optically Active Molecular Electronic Wires. *Organic Letters*, 2006, 8(3): 355-358
- [56] Goh M, Matsushita T, Akagi K, et al. Helical Polyacetylenes Synthesized in Helical Sense and Pitch Controllable Chiral Nematic Liquid Crystal with Unprecedented Temperature Dependence. *Macromolecules*, 2007, 40(14):

4762-4771

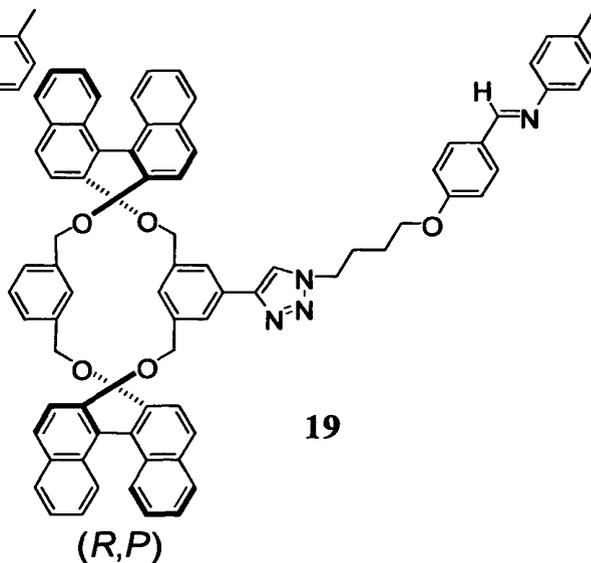
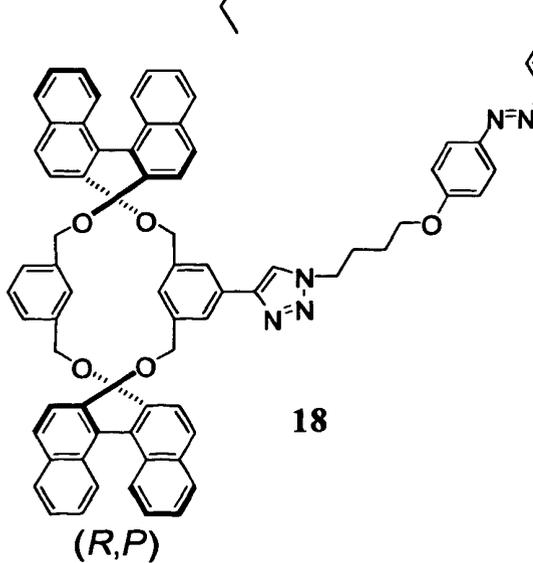
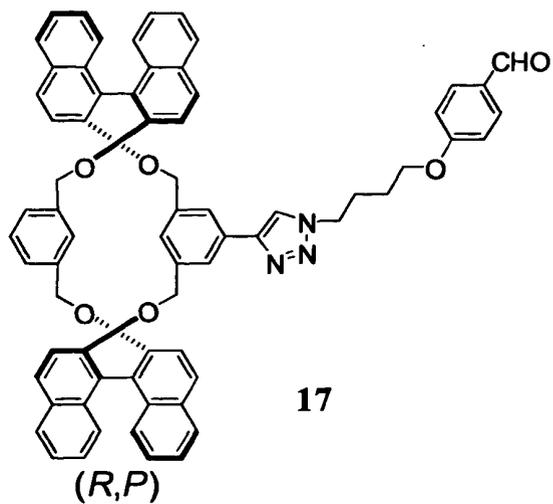
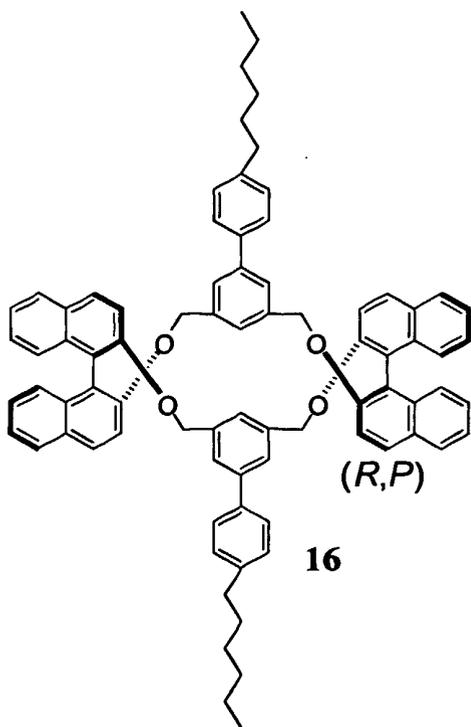
- [57] Goh M, Kyotani, Akagi K. Highly Twisted Helical Polyacetylene with Morphology Free From the Bundle of Fibrils Synthesized in Chiral Nematic Liquid Crystal Reaction Field. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(27): 8519-8527
- [58] Mori T, Sato T, Akagi K, et al. Macroscopically Aligned Helical Conjugated Polymers in Orientation-Controllable Chiral Nematic Liquid Crystal Field. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 1817-1823
- [59] Goh M, Piao G Z, Akagi K, et al. Cis-Rich Helical Polyacetylene Synthesized in Low-Temperature Chiral Nematic Liquid Crystal. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8590-8593
- [60] Akagi K. Helical Polyacetylene: Asymmetric Polymerization in a Chiral Liquid-Crystal Field. *Chemical Reviews*, 2009, 109(11): 5354-5401
- [61] Mori T, Kyotani M, Akagi K. Helicity-Controlled Liquid Crystal Reaction Field Using Nonbridged and Bridged Binaphthyl Derivatives Available for Synthesis of Helical Conjugated Polymers. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 607-613
- [62] Miyaura N, Yanagi T, Suzuki A. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. *Synthetic Communications*, 1981, 11(7): 513-519
- [63] Miyaura N, Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*, 1995, 95(7): 2457-2483
- [64] Francisco A, Irina P B, Miguel Y. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview Part 2: The Suzuki reaction. *Tetrahedron*, 2008, 64(14): 3047-3101
- [65] Sonogashira K, Tohda Y, Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, 1975, 16(50): 4467-4470
- [66] Diederich F, Stang P J. *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*[1]. Weinheim: Wiley, 1998: 214-214
- [67] Diercks R, Armstrong J C, Boese R, et al. Hexaethynylbenzene. *Angewandte Chemie International Edition*, 1986, 25(3): 268-269
- [68] Martin M, Peter N. Dipolar cycloaddition reactions on a soluble polymer-supported dipolarophile: Synthesis of sugar-derived triazoles. *Tetrahedron Letters*, 1998, 39(39): 7027-7030
- [69] Tornøe C W, Christensen C, Meldal M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1, 2,

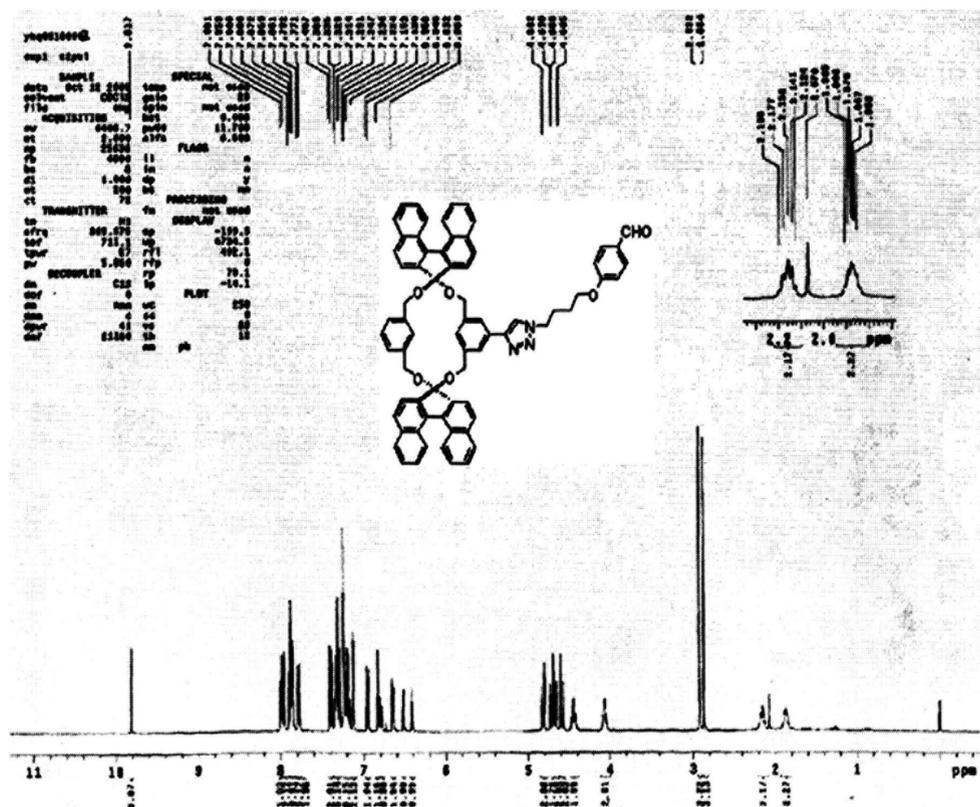
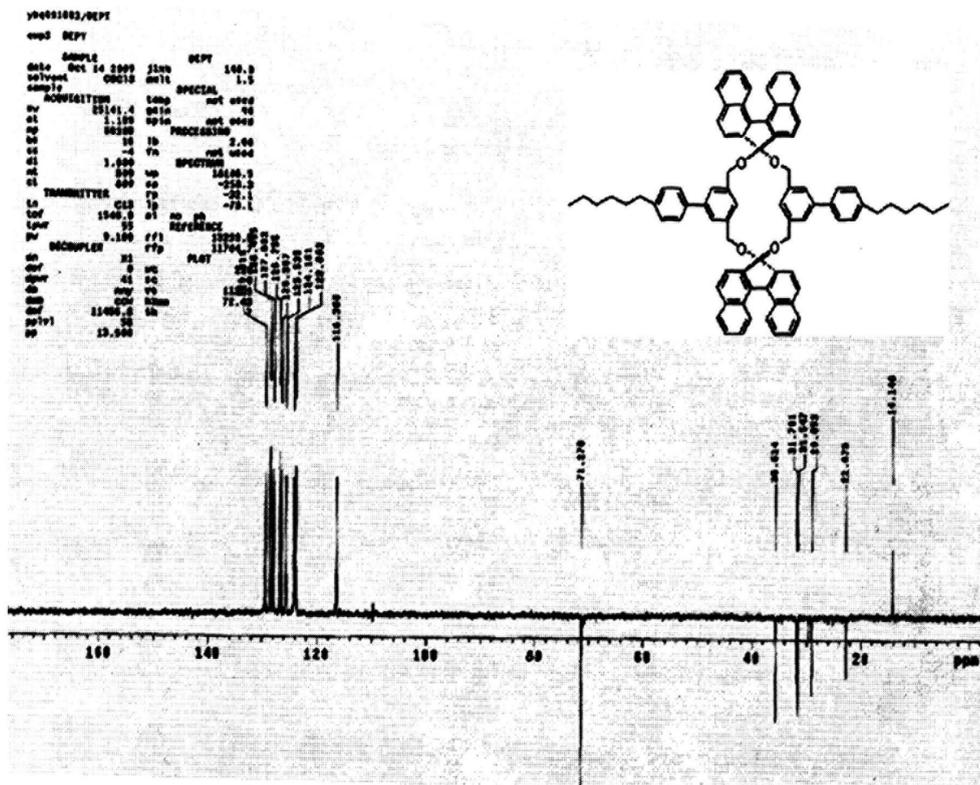
3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1, 3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(9): 3057-3064

[70] Rostovtsec V V, Green L G, Sharpless K B, et al. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(14): 2596-2599

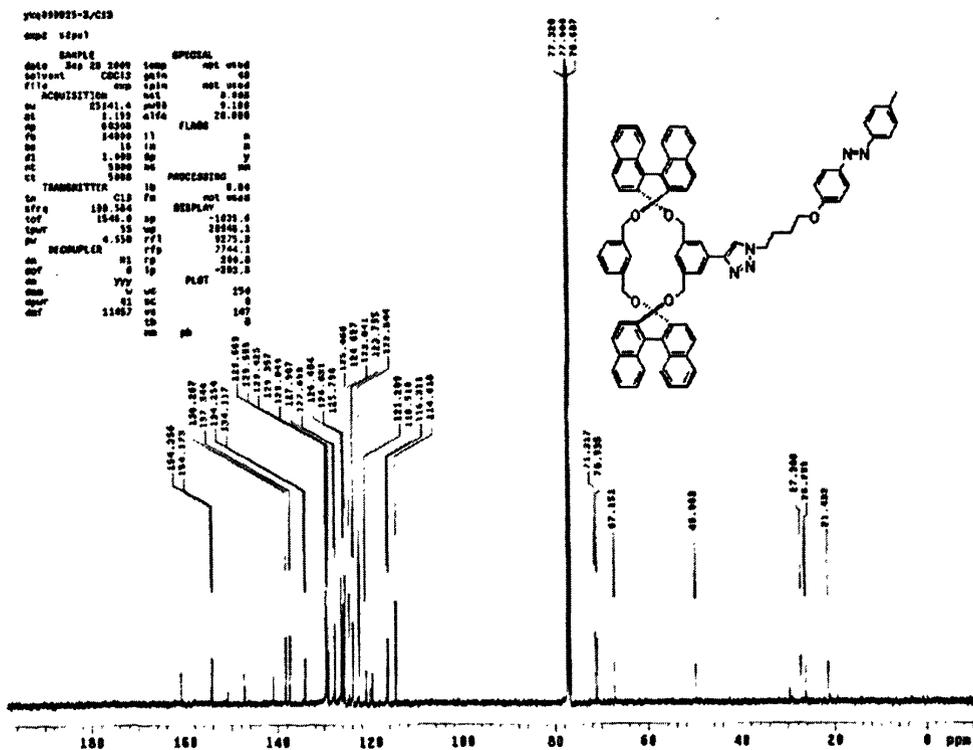
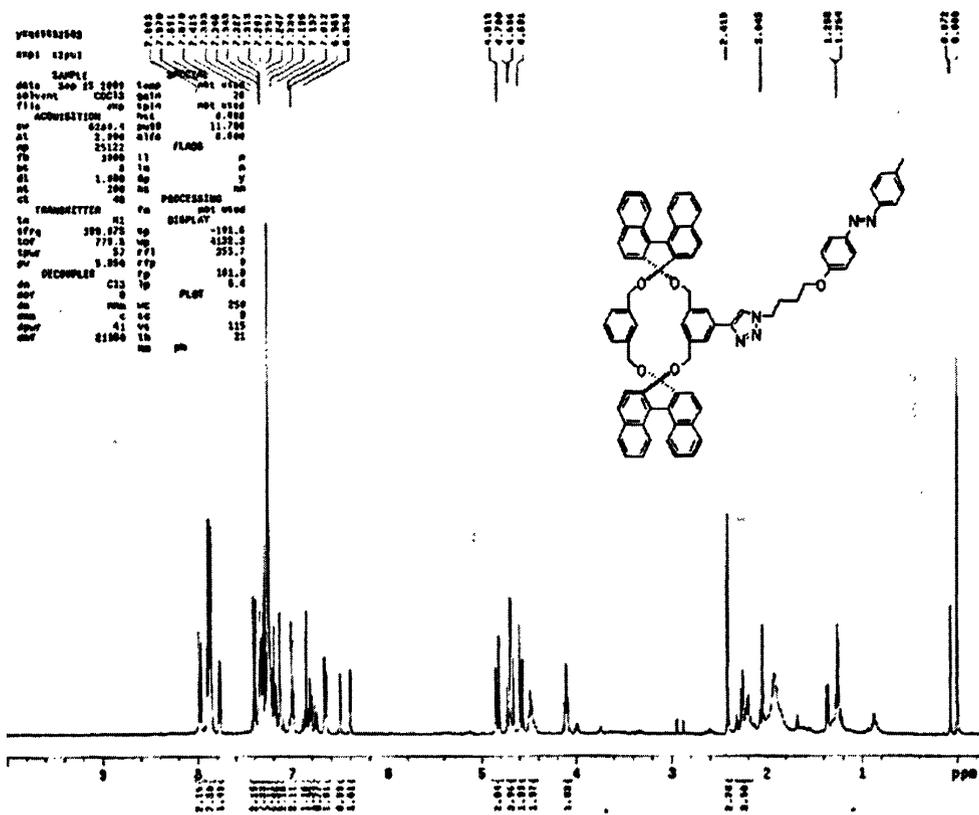
[71] Han S, Anderson D R, Bond A D, et al. Total syntheses of angular [7]-, [8]-, and [9]-phenylene by triple cobalt-catalyzed cycloisomerization: remarkably flexible heliphenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(17): 3227-3230

附录 A 目标化合物结构一览表





基于联萘模板的双螺旋化物的致晶修饰



致 谢

本论文是在导师安德烈教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。三年来，先生严谨认真的治学风范、渊博的知识、献身科学和教育事业的崇高精神以及认真负责的工作作风、平易近人的师长风范一直深刻的影响着我，是学生终身学习的楷模。在此，谨向先生致以衷心的感谢和崇高的敬意。

衷心感谢湖南大学化学化工学院有机化学教研室的郭灿城教授、向建南教授、汪秋安教授、彭志鸿老师及史玲老师等对我在论文完成过程中的指导和帮助以及全院老师在学习生活中的关心与帮助。

衷心感谢分析测试中心的于正英老师和宋又群老师在样品测试方面给予的极大的帮助。

衷心感谢实验室所有师兄师姐师弟师妹们的关心和帮助，特别要感谢陈强、张英俊、严宏、苏琼、方敬坤等师兄师姐在我读研期间给予的指导。衷心感谢谢德逊、吴超、曹孝卫、谭稳、彭曲等同学和好友的关心和帮助。

衷心感谢母校湖南大学，她给了我学习与生活的机会。感谢化工院的全体教师对我的栽培，感谢陪伴我学习和成长的每一位同学。

最后，要特别感谢我敬爱的父母一直以来的关心、理解和支持。

余孔强

2010年5月