

辛烯基胆固醇液晶衍生物合成与相变研究

张筱逸, 郭健雄, 李仙, 洪艺鸣, 陈凡

(福建工程学院 土木工程学院, 福建 福州 350118)

摘要: 设计合成对-7-辛烯羧基苯甲酸(A)和对-7-辛烯羧基苯甲酸胆固醇酯(B), 采取红外(FT-IR)、核磁($^1\text{H-NMR}$)、质谱(MS)及元素分析法对其结构进行表征。用DSC分析B的相变温度, 发现在78.3℃出现第一个相变峰, 在123.4℃到达了各向同性的液相, 介晶温度范围也较宽。用POM观察B液晶相态, 选取90℃时进行拍摄出现明显的片状有序排列, 说明化合物B具备液晶性能。

关键词: 胆固醇; 液晶; 合成; 性能

中图分类号: O621.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)03-0361-04

Synthesis and phase transformation of octenyl cholesterol liquid crystal derivatives

ZHANG Xiaoyi, GUO Jianxiong, LI Xian, HONG Yiming, CHEN Fan

(School of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118)

Abstract: The cholesterol benzylalmenoic acid derivative was designed and synthesized. The structure of the product was characterized by FIR, elemental analysis, $^1\text{H NMR}$ and $^{13}\text{C NMR}$. The phase transition temperature of compound B was analyzed with DSC. It was found that the first phase transition peak appeared at 78.3℃, the isotropic phase was reached at 123.4℃, and the mesogenic temperature range was quite wide. Observation of the phase state of B's liquid crystals with POM showed obvious orderly arrangement at 90℃, indicating that compound B possesses liquid crystal properties.

Keywords: cholesterol; liquid crystal; synthesis; properties

胆固醇液晶衍生物因其具有手性的螺旋结构, 胆固醇类液晶有特殊的光学特征, 成为当前液晶功能材料研究热点之一^[1-5]。Qiang Ye 等人^[6]合成了高荧光量子产率和强圆偏振发光性能的4,40-双[胆甾醇甲酸酯十一烷氧基]四苯乙烯化合物, 在手性识别和基于液晶技术光电显示器有较好的应用前景。郝鸿飞等^[7]利用高强度的三羟甲基三聚氰胺为壁材, 制备了胆固醇类液晶微胶囊, 应用于热致变色织物领域。王斌等^[8]将胆固醇与丁二酸酐反应, 制备得到胆固醇衍生物, 其末端含有羧基可使胆固醇衍生物进一步反应生成新型液晶高分子材料。为了更好地将手性液晶材

料与核化合物胆固醇衍生物与生物材料联系起来, 本文以胆固醇为原料, 对羟基进行功能化修饰, 合成了烯酸胆固醇酯衍生物, 为进一步探索胆固醇液晶在生物方面应用奠定基础。

1 实验

1.1 实验仪器与试剂

AVATAR 360 红外光谱仪 (KBr 压片法在 400~4 000 cm^{-1} 测定); Bruker micrOTOT II (ESI-MS); Bruker microflex (Maldi-TOF-MS); $^1\text{H NMR}$: Bruker ARX 400 型核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂); arlo-Erba 1 106型自动元素分

收稿日期: 2018-03-22

基金项目: 福建省大学生创新创业训练计划项目: 201710388046

第一作者简介: 张筱逸(1985-), 男, 福建仙游人, 讲师, 硕士, 研究方向: 有机化学、材料化学。

析仪;DMLP 偏振光显微镜(POM);Mettler-Toledo DSC822e 差示扫描量热仪(DSC)。

胆固醇;7-辛烯酸;N,N-二甲基甲酰胺;丙酮;二氯乙烷;氯化亚砷;四氯化碳;碳酸氢钠;乙酸乙酯等,以上所有化学试剂均为分析纯。

1.2 对-7-辛烯羧基苯甲酸的合成

合成 7-辛烯酰氯:向 250 mL 的三口烧瓶中加入 22.0 mL 的 7-辛烯酸、2 滴 N,N-二甲基甲酰胺和 11.0 mL 的氯化亚砷,在三口瓶上装搅拌器、回流冷凝管、导气管,通氮气保护,在油浴中加热回流 1.5 h,减压蒸出过量的氯化亚砷,得到黑色液体,直接用于下步反应。

合成对-7-辛烯羧基苯甲酸(A):在氮气保护下,向 250 mL 的三口烧瓶中加入 6.9 g 对-羟基苯甲酸、80 mL 干燥过的二氯甲烷、8.0 mL 无水三乙胺,缓慢滴入与对-羟基苯甲酸等摩尔的 7-辛烯酰氯,反应过程中产生大量的白色气体,滴完后继续在室温下搅拌反应 12 h。随后加水萃取两次,收集有机层,并用适量的无水硫酸钠干燥过滤,将滤液进行蒸馏得到残余物为土黄色的固体物质,用乙醇和水对产物进行重结晶,过滤干燥得 5.8 g 产物,产率 53.2%,TLC 检测一个点。FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3 046 (Ar—H), 2 958, 2 856 (R—H), 1 608, 1 592, 1 513 [C=C(Ar)], 1 768, 1 694 (C=O), 1 649 (C=C), 3 500–2 500 (—OH), 1 259 (C—O)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.29 (10H, CH_2), 8.10 (2H, Ar—H), 8.21 (2H, Ar—H), 4.99 ((2H, —C=CH₂), 5.63 (H, —C—CH=C), 10.92 (H, —COOH); MS m/z (%): 246.2 (M+, 100)。Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C 73.15, H 7.37, O 19.49; found C 73.08, H 7.38, O 19.54。

1.3 对-7-辛烯羧基苯甲酸胆固醇酯(B)的合成

向 250 mL 的三口烧瓶中加入 4.0 g 的对-7-辛烯羧基苯甲酸、2 滴 N,N-二甲基甲酰胺和 10.0 mL 的氯化亚砷,在三口瓶上装上搅拌器、回流冷凝管、导气管,并在通氮气保护情况下,在油浴中加热回流 8 h,减压蒸出过量的氯化亚砷,得到黑色液体,直接用于下步反应。称 2.93 g 的胆固醇溶解于 30 mL 无水甲苯中,并加入 1 mL 吡啶,逐滴加入三口烧瓶中的酰氯溶液,加热回流,继续反应 12 h 后,减压蒸出甲苯,冷却即为固体,

依次用水、5%碳酸氢钠水洗,再用乙酸乙酯溶解,过滤、冷却,固体用丙酮重结晶得 2.79 g 的粗产物,产率为 48%。

采用薄层色谱法对粗产物进行提纯。首先用二氯甲烷作展开剂,分离后收集第一组分,用四氯化碳过滤得第二组分。经 TLC 检测,第一组分为目标产物,第二组分为 7-辛烯羧基苯甲酸。将收集的第一组分减压蒸干后用乙酸乙酯重结晶得白色片状晶体 1.8 g,再用 5:1(体积比)的四氯化碳-二氯甲烷溶液作展开剂对白色片状晶体进行柱色谱分离,收集到的溶剂,经 TLC 检测为目标分子,减压蒸干得 1.1 g 产物。FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3 046 (Ar—H), 3 021–2 832 (R—H), 1 665, 1 533 [C=C(Ar)], 1 760, 1 713 (C=O), 1 659 (C=C), 1 277, 1 136 (C—O)。¹H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.03–2.58 (33H, cholesterol protons, CH_2 — CH_2), 5.01 (2H, —C=CH₂), 5.37 (H, —CH=), 5.7 (H, —CH=C), 7.96–8.06 (4H, Ar—H); MS m/z (%): 614.51 (M+, 100)。Anal. calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_3$: C 82.03, H 10.16, O 7.81; found C 82.06, H 10.09, O 7.85。

具体合成步骤如图 1 所示。

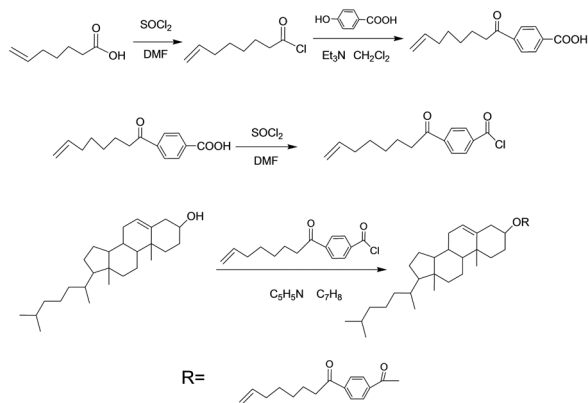


图 1 化合物 A、B 的合成路线图

Fig.1 Synthesis route of compounds A and B

2 结果与讨论

2.1 产物结构与性能测试

目标产物 A、B 的结构都通过红外(IR)、质谱(MS)、核磁(¹H NMR)、元素分析等表征证实。从 IR 谱图数据(图 2)可知化合物 A 在 1 768、1 694 cm^{-1} 羰基吸收峰,在 1 649 cm^{-1} 处有很强烯

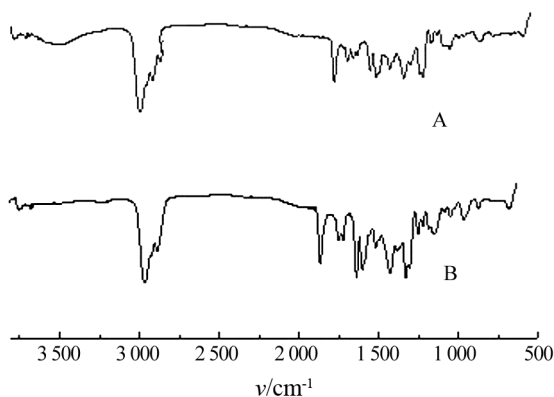


图2 化合物 A 和 B 的红外谱图

Fig.2 Infrared spectra of compounds A and B

酸双键吸收峰,说明 7-辛烯酸与对羟基苯甲酸发生了反应;化合物 B 在 1760 、 1713 cm^{-1} 羰基吸收峰,在 1659 cm^{-1} 烯酸双键吸收峰,表明 7-辛烯羧氧基苯甲酸与胆固醇发生反应。从 MS 谱图(图 3),化合物 A 的分子离子峰是 246.2 ,理论峰为 246.3 ;化合物 B 的分子离子峰为 614.51 ,理论峰值为 614.47 ,误差均小于 5×10^{-6} ,符合预期结果。从 $^1\text{H-NMR}$ 表征谱图数据(图 4),化合物 B 在 5.01 处为烯酸双键上 H 的化学位移,在 5.7 处为胆固醇基团上双键 H 的化学位移。元素分析结果与理论值基本相同,由此可判断,通过以上化学反应路径能成功合成对-7-辛烯羧氧基苯甲酸胆固醇酯。

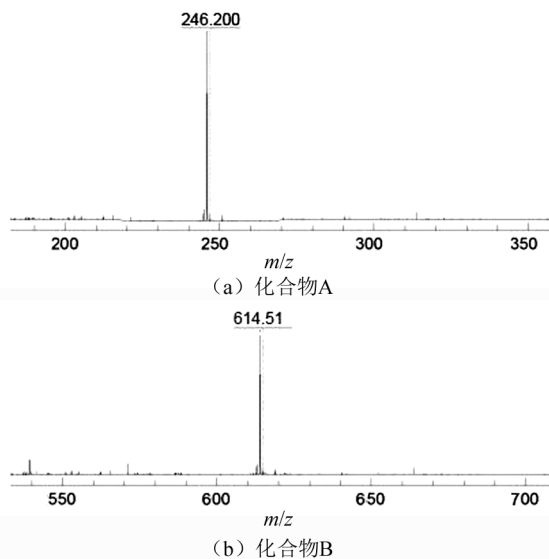
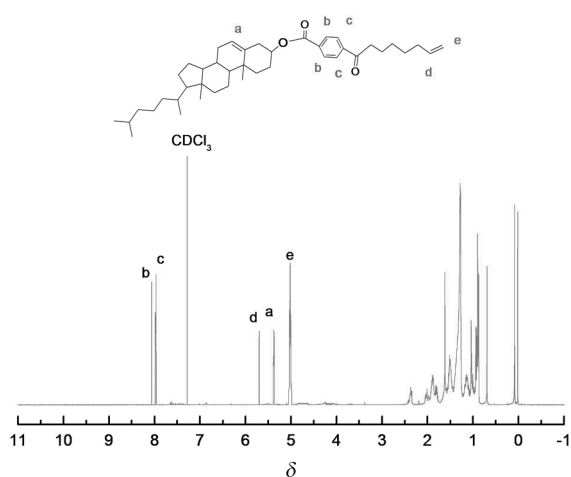


图3 化合物 A 和 B 的质谱图

Fig.3 Mass spectra of compounds A and B

图4 化合物 B 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图Fig.4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound B

2.2 产物热性能及晶态表征

对化合物 A、B 进行差示扫描量热法(DSC)分析,其中化合物 A 的 DSC 谱图为一 条直线,可能是因为化合物 A 不具备液晶性能。对化合物 B 进行热性能测试,其 DSC 谱图,如图 5 所示。

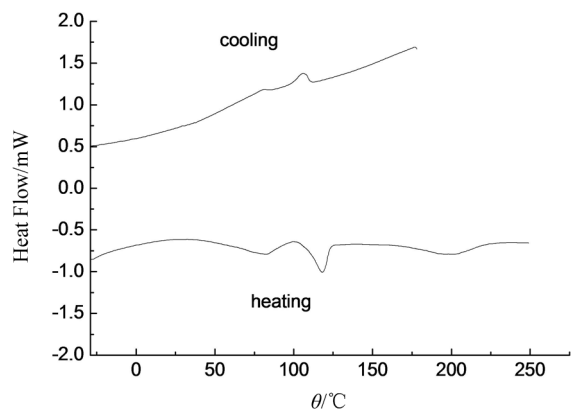


图5 对-7-辛烯羧氧基苯甲酸胆固醇酯 DSC 图

Fig.5 DSC analysis of P-7-octenylcarboxy-benzoic acid cholesteryl ester

图 5 中的曲线采用的是 B 第一次降温(速率为 10 °C/min)和第二次升温(8 °C/min)的热分析图,从图中可看出,第二次升温过程中,在 78.3 °C 出现第一个相变峰,晶体内部开始变化但不明显,可能发生晶型转化,从结晶相向介晶相转变,在 123.4 °C 熔化至清亮,到达各向同性的液相,可以判断 B 的相态发生了改变,具有液晶性能且介晶温度范围也较宽。

化合物 B 在其各项异性固体状态下,缓慢加热,需在 123.4 °C 停留 30 min,随后缓慢降温,拍摄其偏光图。图 6 为化合物 B 在 90 °C 时拍摄的

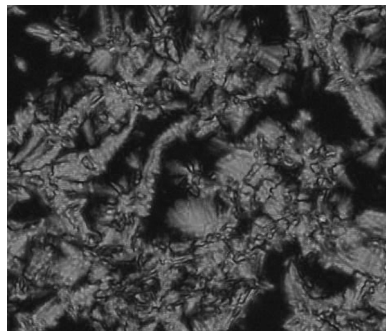


图 6 对-7-辛烯羰氧基苯甲酸胆固醇酯 POM 图

Fig.6 POM analysis of P-7-octenylcarbonyloxy-benzoic acid cholesteryl ester

偏光织构图,图中出现明显的片状有序排列,色彩艳丽的介晶相,具有液晶性,是典型的扇型液晶形态,其具体堆积状态仍需进一步测试验证。

3 结论

通过酰氯化反应将胆固醇与烯酸衍生物结合,合成对-7-辛烯羰氧基苯甲酸胆固醇酯,新化合物结构与构象经元素分析、质谱、核磁共振谱等表征证实。从 B 的 DSC 及 POM 谱图,可知 B 具有液晶性能,且介晶温度范围较宽,该类化合物稳定性较高,在生物材料应用上有较大潜力。

参考文献:

- [1] SHIMIZU Y, OIKAWA K, NAKAYAMA K, et al. Mesophase semiconductors and the field effect transistors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2013(17): 4223-4229.
- [2] JAYASHANKARB, RAI KML, BASKARAN N, et al. Synthesis and pharmacological evaluation of 1,3,4-oxadiazole bearing bis(heterocycle) derivatives as anti-inflammatory and analgesic agents[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 44(10): 3839-3902.
- [3] CHAMPAGNEPL, ESTER D, WILLIAMS VE, et al. Synthesis and comparison of mesomorphic behaviour of a cholesterol-based liquid crystal dimer and analogous monomer[J]. Liquid Crystal, 2018,8(45): 1-13.
- [4] LIUX, GUO Z, XIE Y, Z, et al. Synthesis and liquid crystal behavior of new side chain aliphatic polycarbonates based on cholesterol[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018(259): 350-358.
- [5] WANG J, WANG G, TAN L. Synthesis and characterization of a cholesteric ester functional liquid crystal derivatives[J]. Journal of Shenyang University(Natural Science), 2017(4): 281-283.
- [6] YE Q, ZHU D, ZHANG H X, et al. Thermally tunable circular dichroism and circularly polarized luminescence of tetraphenylethene with two cholesterol pendants[J]. Journal of Materials Chemistry, 2015, 3(27): 6997-7003.
- [7] 郝鸿飞, 刘晓艳. 胆固醇液晶热致变色微胶囊的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(6): 75-79.
- [8] 王斌, 张军华. 新型胆固醇侧部衍生物的合成研究[J]. 化学学报, 2010, 68(12): 1247-1251.

(责任编辑:陈雯)