

几种胆甾醇酯的合成与表征*

鞠秀萍, 何林江, 程晓红

(云南大学 化学科学与工程学院 教育部化学自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091)

摘要:从相应的羧酸衍生物出发, 采用 DCC, DMAP 酯化的方法合成了 4 种胆甾醇酯: 多取代苯甲酸胆甾醇酯 5, 6, 7 及联苯丁酮酸胆甾醇酯 9. 偏光显微镜 (POM) 及示差扫描量热法 (DSC) 研究表明, 多取代苯甲酸胆甾醇酯 5, 6, 7 为具有胆甾相的液晶分子, 9 为 1 种新型的胆甾醇酯化合物, 其结构均未见文献报道.

关键词:胆甾醇酯; 合成; 液晶

中图分类号: O 621.25; O 753 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2007)02-0190-04

胆甾醇的羧酸酯是发现最早和研究得最多的手性液晶材料之一. 在工业、医学领域有着广泛的应用: 如可用为温度感测器, 从而对多种疾病进行检测; 也可用为许多光电材料等器件的制备等^[1~3]. 本文首先合成了带奇数碳原子烷基长链的双溴代苯甲酸胆甾醇酯, 用 POM 及 DSC 对其液晶性进行研究, 发现它们都具有胆甾相的液晶行为, 我们讨论了长链奇数碳原子数对化合物液晶性能的影响. 另一方面, 我们合成了联苯丁酮酸胆甾醇酯 9, 它是一种崭新的胆甾醇羧酸酯, 其结构尚未见文献报道, 但用 POM 及 DSC 测试, 没有观察

到此化合物的液晶行为. 合成反应式如图 1.

1 实验

1.1 仪器与试剂 Bruker DRX-500 核磁共振仪 (Bruker, 瑞士), TMS 为内标, CDCl_3 作溶剂; 德国 Vario EL 有机元素分析仪; XRC-1 型显微熔点测定仪 (四川大学科仪厂), 温度计未校正.

对羟基苯甲酸, 溴, 琥珀酸酐, 联苯, 无水三氯化铝, 胆甾醇, 无水碳酸钾等均为国产分析纯试剂, 无水三氯化铝在使用前升华处理.

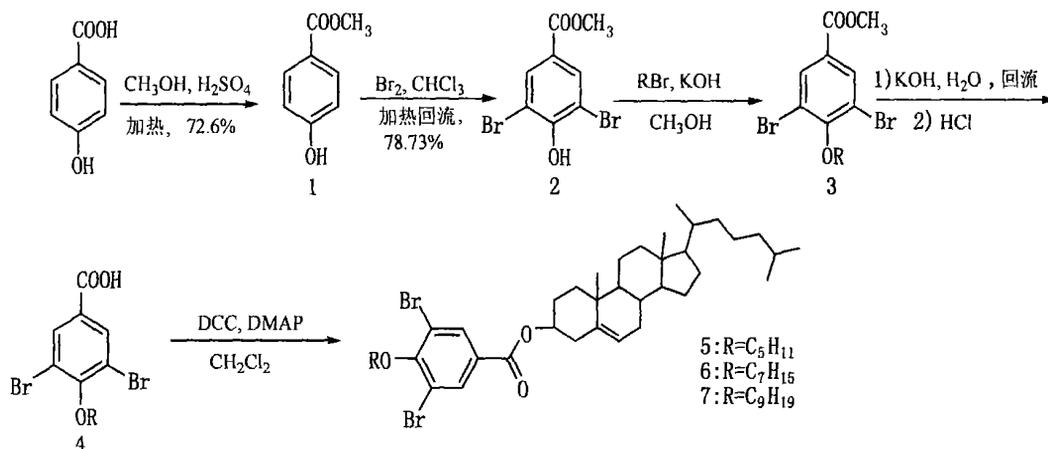


图 1 多取代苯甲酸胆甾醇酯 5, 6, 7 的合成

Fig. 1 Synthesis of multisubstituted cholesteryl benzoate 5, 6, 7

* 收稿日期: 2006-05-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20472070); 云南省自然科学基金资助项目 (2005E008M).

作者简介: 鞠秀萍 (1978-), 女, 山东人, 硕士生, 主要从事超分子化学方面的研究.

通讯作者: 程晓红 (1968-), 女, 云南人, 德国理学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超分子化学方面的研究.

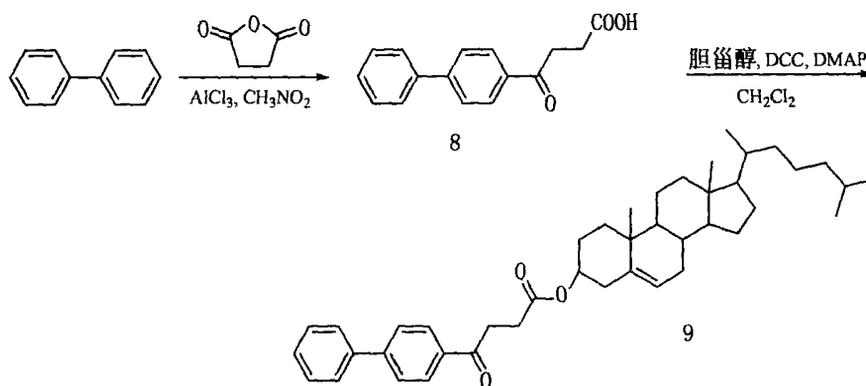


图 2 联苯丁酮酸胆甾醇酯 9 的合成

Fig. 2 Synthesis of 4 - biphenyl - 4 - yl - 4 - oxo - butyric acid cholesteryl ester

1.2 合成 以对羟基苯甲酸为原料,经过甲酯化、溴代、醚化、酯水解得到 4 - 烷氧基 - 3,5 - 二溴苯甲酸,该酸再与胆甾醇发生酯化反应,便得到所需目标化合物 4 - 烷氧基 - 3,5 - 二溴苯甲酸胆甾醇酯(化合物 5,6,7),各步反应均有较高的产率。我们对酯化反应进行了改进,采用 DCC 和 DMAP 酯化法,使反应在常温进行,避免了通常的酯化反应,酸必须首先变为酰氯,再与相应的醇进行酯化的繁琐步骤^[4]。

从联苯和琥珀酸酐出发,通过傅克酰基化反应^[5],得到对 - 联苯丁酮酸 8,8 与胆甾醇直接发生酯化反应(DCC 和 DMAP 催化下)得到联苯丁酮酸胆甾醇酯 9。

2 结果与讨论

2.1 化合物结构表征 化合物 5 的核磁共振谱图数据如下:¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.19 (s, 2H, C₆H₂), 5.45 (s, 1H, CH = C), 4.84 ~ 4.86 (m, 1H, CH), 4.06 ~ 4.08 (t, 2H, J = 6.45), 0.71 ~ 2.46 (m, Ch, R). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): 164.19 (C₃₃), 158.14 (C₂₉), 140.30 (C₄), 134.90

(C₃₁, C₃₅), 129.64 (C₃₀), 123.92 (C₃₂, C₃₄), 119.23 (C₇); 76.34 (C₂), 74.81 (C₄₀), 57.61 ~ 12.76 (脂肪链及胆甾环上 他碳)。

化合物 6 的核磁共振谱图数据如下:¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.16 (s, 2H, C₆H₂), 5.41 (s, 1H, CH = C), 4.82 ~ 4.84 (m, 1H, CH), 4.02 ~ 4.05 (t, 2H, J = 6.95), 0.68 ~ 2.44 (m, Ch, R)。

化合物 7 的核磁共振谱图数据如下:¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.17 (s, 2H, C₆H₂), 5.41 (s, 1H, CH = C), 4.84 ~ 4.82 (m, 1H, CH), 4.04 (t, 2H, J = 6.39, OCH₂), 0.86 ~ 2.44 (m, Ch, R)。

化合物 9 的熔点为 125 ~ 128 ;核磁共振氢谱数据如下:¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.05 ~ 8.07 (d, 2H, J = 7.61), 7.68 ~ 7.70 (d, 2H, J = 7.61), 7.62 ~ 7.63 (d, 2H, J = 7.61), 7.46 ~ 7.49 (t, 2H, J = 6.85), 7.38 ~ 7.41 (t, 1H, J = 7.61), 5.37 (s, 1H), 4.65 (m, 1H), 3.32 ~ 3.35 (t, 2H, J = 6.86), 2.75 ~ 2.78 (t, 2H, J = 7.61), 2.33 ~ 2.35 (d, 2H, J = 7.61), 0.85 ~ 2.01 (m, 胆甾环上氢)。

表 1 [4 - C_nH_{2n+1}O - 3,5 - (Br)₂ - C₆H₄COOCh] 元素分析结果Tab. 1 EA dates of comp. [4 - C_nH_{2n+1}O - 3,5 - (Br)₂ - C₆H₄COOCh]

化合物	n	分子式	w (C) / %	w (H) / %
5	5	C ₃₉ H ₅₈ Br ₂ O ₃	64.46(63.74)	7.82(7.96)
6	7	C ₄₁ H ₆₂ Br ₂ O ₃	63.12(64.56)	7.96(8.19)
7	9	C ₄₃ H ₆₆ Br ₂ O ₃	64.41(65.31)	8.04(8.41)

化合物 9 元素分析结果: C, 81.39% (计算值 82.91%); H, 9.215% (计算值 9.38%)。

2.2 化合物液晶性能的研究 上述化合物经 POM (偏光显微镜) 和 DSC (差示扫描量热仪) 测试发现, 4-烷氧基-3,5-二溴苯甲酸胆甾醇酯 5, 6, 7 均呈胆甾相的液晶行为; 联苯丁酮酸胆甾醇酯 9 没有液晶行为, 熔点为 125~128。

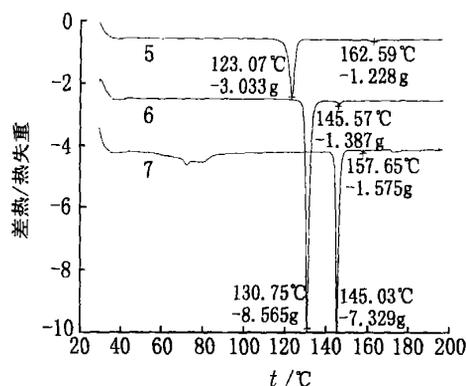


图 3 DSC 示意图(升温速率: 20 min^{-1})

Fig. 3 DSC diagram (heating rate: 20 min^{-1})

表 2 [4- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-3,5-(\text{Br})_2-\text{C}_6\text{H}_2\text{COOCh}$] 的相转变温度及焓变

Tab. 2 Transition temperatures, associated values of comp. [4- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-3,5-(\text{Br})_2-\text{C}_6\text{H}_2\text{COOCh}$]

化合物	n	相变	$t/$	$t/$	$H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
5	5	C - Ch	123.07		27.15
		Ch - I	162.59	39.52	0.36
6	7	C - Ch	145.03		44.67
		Ch - I	157.65	12.62	0.46
7	9	C - Ch	130.75		75.58
		Ch - I	145.57	14.82	0.75

C 表示晶态, Ch 表示胆甾相, I 表示各向同性液体。

从 4-烷氧基-3,5-二溴苯甲酸胆甾醇酯 5, 6, 7 的 DSC 图可见, 5, 6, 7 都呈现双峰, 分别是晶态向胆甾相转变的熔点和从胆甾相向各向同性液态转变的清亮点。与对应的未溴代的同系物对烷氧基苯甲酸胆甾醇酯^[6]相比, 5, 6, 7 只出现单一的胆甾相而没有观察到向列相和近晶相, 而且胆甾相温度范围变窄, 这是由于苯环上溴原子的存在使得分子的宽度增加, 从而削弱了分子间作用力, 导致液晶相稳定性的下降^[6]。而且, 随着奇数长链碳原子数 n 的增加, 多取代苯甲酸胆甾醇酯的熔点和清亮点都呈现出下降趋势, 这也是由于溴及烷氧基链对分子间作用力削弱作用所致。9 没有液晶行为的现象说明了胆甾醇酯的酯基结构如果变为刚硬的基团(联二苯基)后, 液晶相会完全消失。

参考文献:

- [1] ZHENG Y Y, LI Q Y, ZHANG B Y, et al. Synthesis and mesomorphic properties of side-chain cholesteric liquid-crystalline polysiloxanes [J]. J App Poly Science, 2005, 97(6): 2392-2398.
- [2] MALLIA V A, TAMALKI N. Design of chiral dimesogens containing cholesteryl groups formation of new molecular organizations and their application to molecular photonics [J]. Chem Soc Rev, 2004, 33: 76-84.
- [3] YOSHIOKA S, OKAMOTO N, KINOSHITA S. Spatial pattern formation induced by rapid temperature change in a cholesteric liquid crystal [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2005, 435: 947-954.
- [4] 赵可清, 胡平, 方文, 等. 对甲基苯甲酸胆甾醇酯的合成及晶体结构 [J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 1998, 21(3): 315-319.
- [5] 焦家俊. 有机化学实验 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
- [6] YANG J, HUANG D, ZHANG L, et al. Metal tricarbonyl group incorporated mesogens [J]. Mol Cryst Liq Cryst, 1996, 281: 51.

Synthesis and mesophase behavior of several cholesteryl esters

JU Xiurping, HE Linjiang, CHEN G Xiao-hong

(Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, Ministry of Education, School of Chemistry and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Starting from the corresponding carboxylic acids, via esterification under the catalysis of DCC and DMAP, four cholesteryl esters were obtained, namely multisubstituted cholesteryl benzonates [4-C_nH_{2n+1}O-3,5-(Br)₂-C₆H₂-COOCh], (n = 5, 7, 9) 5, 6, 7 and 4-biphenyl-4-yl-4-oxo-butyrlic acid cholesteryl ester 9. By investigation of DSC and polarized microscope, 5, 6, 7 show narrow cholesteric mesophase, and are considered to belong to cholesteric liquid crystals. 9 is a new compound showing no liquid crystalline behavior.

Key words: cholesteric mesophase; synthesis; liquid crystal

* * * * *

简讯·

云南大学 10 个项目获 2006 年度云南省科学技术奖

据 2006 年 12 月 28 日《云南日报》专页刊载了“二〇〇六年度云南省科学技术奖奖励决议公告”,以我校为第一完成单位申报的 10 个项目全部获得 2006 年度云南省科学技术奖.其中,获自然科学类二等奖 2 项,三等奖 3 项;科技进步类二等奖 1 项,三等奖 4 项.

获奖情况如下表:

云南大学 2006 年度获省科技奖项目简况表

序号	项目名称	主持人	获奖等级及类别	所属单位	项目来源	申报专业
1	云南腾冲热海温泉高温菌研究	彭 谦	自然科学二等	微生物所	国家基金	农业
2	酸性溶液中稀土离子和配体对钢、铝的缓蚀协同效应	木冠南	自然科学二等	化工学院	国家基金	化学
3	纳米尺度近场光子显微成像机制研究	周 庆	自然科学三等	物理学院	省基金、教育厅基金	物理学
4	云南及周边地区壳幔三维速度结构与深层动力过程	胡家富	自然科学三等	资环学院	国家基金	地球科学
5	中国城市居信空间分异研究	吴启焰	自然科学三等	资环学院	国家基金	地球科学
6	特异性环境友好农药的研究与应用	林 军	科技进步二等	化工学院	省基金	农业
7	协同 URP 平台的研发与应用	周 华	科技进步三等	软件学院	自选(“211”经费)	电子信息
8	现代旅游电子商务体系研究	杨路明	科技进步三等	商旅学院	教育厅基金、自选	决策咨询
9	多业务 IP/DVB 网关通用系统研究发与应用	王耀希	科技进步三等	计算中心	省技术开发专项	电子信息
10	昆明市城市排水管网地理信息系统	梁 虹	科技进步三等	信息学院	省基金	电子信息

在此,我们向获奖的主持人和项目组表示诚挚的祝贺,向全校勤奋工作在科学研究第一线的教师和科技工作者表示衷心的感谢和新年的祝福.

(云南大学科研处邓红英供稿)