

• 研究论文 •

## 树状碳水化合物 I——分子设计与合成

杨柳林<sup>a,b</sup> 董炎明<sup>\*.b</sup> 胡晓兰<sup>\*.b</sup> 刘安华<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

(<sup>b</sup>厦门大学材料学院 厦门 361005)

**摘要** 选取三种不同结构的单糖, 即 2-乙酰氨基葡萄糖、氨基葡萄糖和葡萄糖, 作为内核, 采用发散收敛结合法, 合成出一类含液晶基元的树状碳水化合物. 以收敛法合成树枝状分子 DOBOB 酸(3,4,5-三[对-(十二烷氧基)苄氧基]苯甲酸), 再以发散法合成一系列卤代烷基酰化碳水化合物中间体, 最后通过缩合反应在中间体的外围接上楔形液晶基元 DOBOB 酸, 获得目标化合物.

**关键词** 树状碳水化合物; 发散收敛结合法; 3,4,5-三[对-(十二烷氧基)苄氧基]苯甲酸

## Dendronized Carbohydrates I—Molecular Design and Synthesis

Yang, Liulin<sup>a,b</sup> Dong, Yanming<sup>\*.b</sup> Hu, Xiaolan<sup>\*.b</sup> Liu, Anhua<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

(<sup>b</sup>College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** In this study, dendronized carbohydrate liquid crystals were synthesized by divergent-convergent method. Three carbohydrates, 2-acetylglucosamine, glucosamine and glucose, were chosen as core units, and wedge shaped dendron DOBOB acid [3,4,5-tris(*p*-dodecyloxybenzyloxy)benzoic acid] as branches. DOBOB acid was synthesized by convergent method, then a series of halogenated carbohydrate derivatives were synthesized, and finally these two building blocks were jointed by condensation reaction to obtain the target products.

**Keywords** dendronized carbohydrates; divergent-convergent method; 3,4,5-tris(*p*-dodecyloxybenzyloxy)-benzoic acid

碳水化合物液晶的研究可以追溯到 1938 年, Noller 等<sup>[1]</sup>发现长链烷基化葡萄糖具备热致液晶性. 而直到最近的三四十年来, 碳水化合物液晶的研究才受到一定程度的关注<sup>[2]</sup>. 目前, 大部分碳水化合物液晶都是烷基化或烷基酰化单糖和寡糖衍生物(基于多糖如纤维素、壳聚糖等多糖类液晶高分子不在本文的探讨范围内), 它们通常是双致型糖脂<sup>[3,4]</sup>或者热致型盘状液晶<sup>[5~9]</sup>. 只有少数的几个例子涉及到以液晶基元为侧基的碳水化合物液晶. 例如 Hirani 等<sup>[10]</sup>首先报道了此类液晶化合物能够形成手性向列相或近晶相; 张宝砚等<sup>[11]</sup>也报道了连

接有胆甾醇侧链的星形碳水化合物液晶.

由此可见, 尽管碳水化合物液晶已经被发现了数十年, 但迄今为止基于碳水化合物的液晶结构特点仍然较为单一, 种类也有限. 而事实上, 由于糖单元自身包含众多同分异构体, 结构多样, 并且具有多官能团属性, 易于进行各种化学修饰, 只要接上适当的液晶基元, 完全可以获得众多结构多样的碳水化合物液晶.

有鉴于此, 我们选取三种不同结构的单糖作为内核, 分别是 2-乙酰氨基葡萄糖、氨基葡萄糖和葡萄糖, 通过分子设计, 在糖环上引入楔形液晶基元 DOBOB (3,

\* E-mail: ymdong@xmu.edu.cn, xlhu@xmu.edu.cn

Received September 9, 2011; revised October 27, 2011; accepted November 30, 2011.

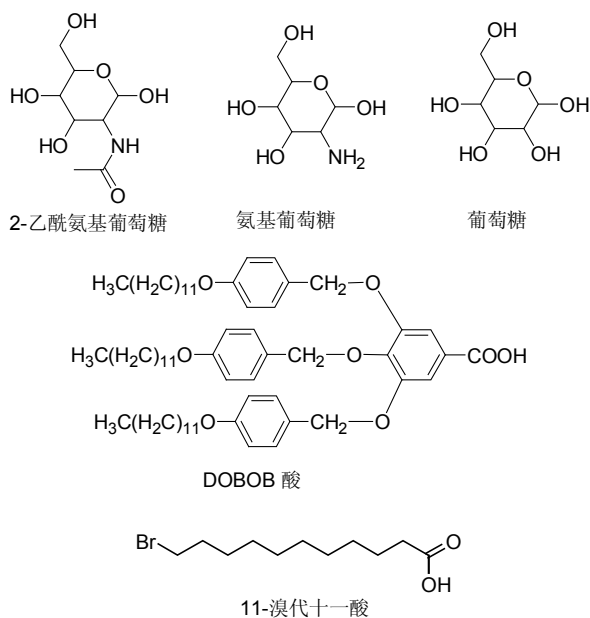
Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20774077).

国家自然科学基金(No. 20774077)资助项目.

4,5-三[对-(十二烷氧基)苄氧基]苯甲酸), 合成出含液晶侧链的树状碳水化合物液晶, 有望成为一类新型的碳水化合物液晶。

## 1 分子设计与合成路线的选择

本研究所用的分子砌块如图式 1 所示。



图式 1 合成树状碳水化合物涉及的分子砌块

Scheme 1 Building blocks for dendronized carbohydrates

树状分子的合成方法主要有三种, 分别为发散法、收敛法和发散收敛结合法。发散法是从树状大分子的中心点开始向外扩展来合成树状分子的; 收敛法是由树枝状分子的外围逐步向内合成的方法。而发散收敛结合法是先由发散法制备出低代数的树状分子, 作为活性中心; 再用收敛法制得一定代数的扇形分子作为支化单体, 然后将支化单体接到活性中心上就可合成出树状分子。发散收敛结合法综合了发散法和收敛法的优点, 既能提高合成产率, 加速分子量增长, 又能简化分离纯化步骤, 减少分子结构缺陷, 因此作为本研究合成树状碳

水化合物的首选方法。

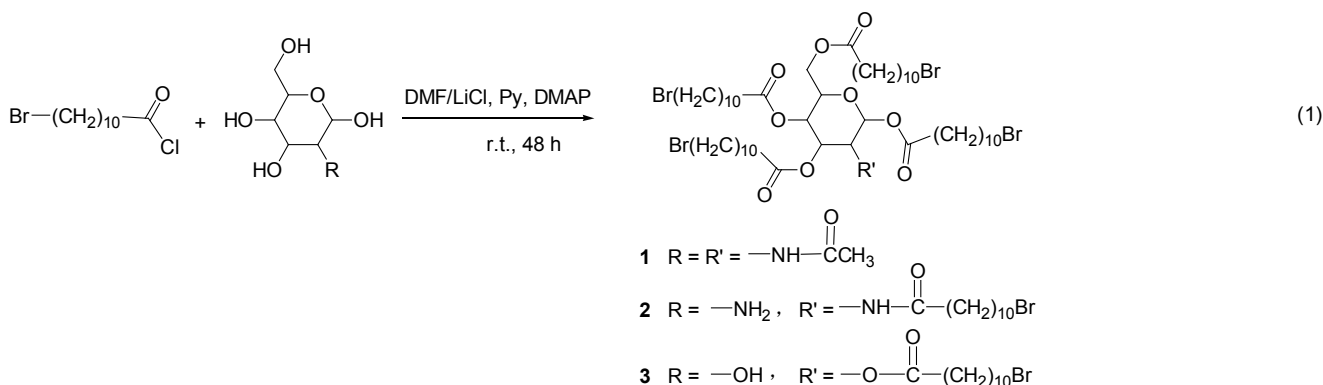
楔形树枝状分子 DOBOB 酸的合成通常采用收敛法, 依次利用卤代烃、卤化苯同酚羟基反应成醚而得, 产物易纯化, 产率较高。单糖具备多个官能团, 十分适合作为树状分子的内核, 然而向糖环上引入树枝状分子 DOBOB 酸这样的大基团, 在合成上具有较大的难度, 原因不仅在于大基团的位阻效应, 也在于二者溶解性的巨大差异。通常, 糖类物质极性较大, 只能溶于水, 甲醇等极性溶剂中; 而 DOBOB 酸则易溶于氯仿、THF 等有机溶剂。二者若直接反应, 势必在非均相体系中进行而难以成功。因此考虑利用发散法对单糖进行修饰, 通过酯化反应在糖环上引入末端带官能团的长链烷烃, 获得易溶于有机溶剂的卤代烷基酰化单糖作为活性中心 (Eq. 1), 再进一步同 DOBOB 酸缩合。由于长链烷基的扩链效应, 增大了活性中心上各个官能团的间距, 从而降低了反应的空间位阻, 又能使反应在均相体系中顺利进行。

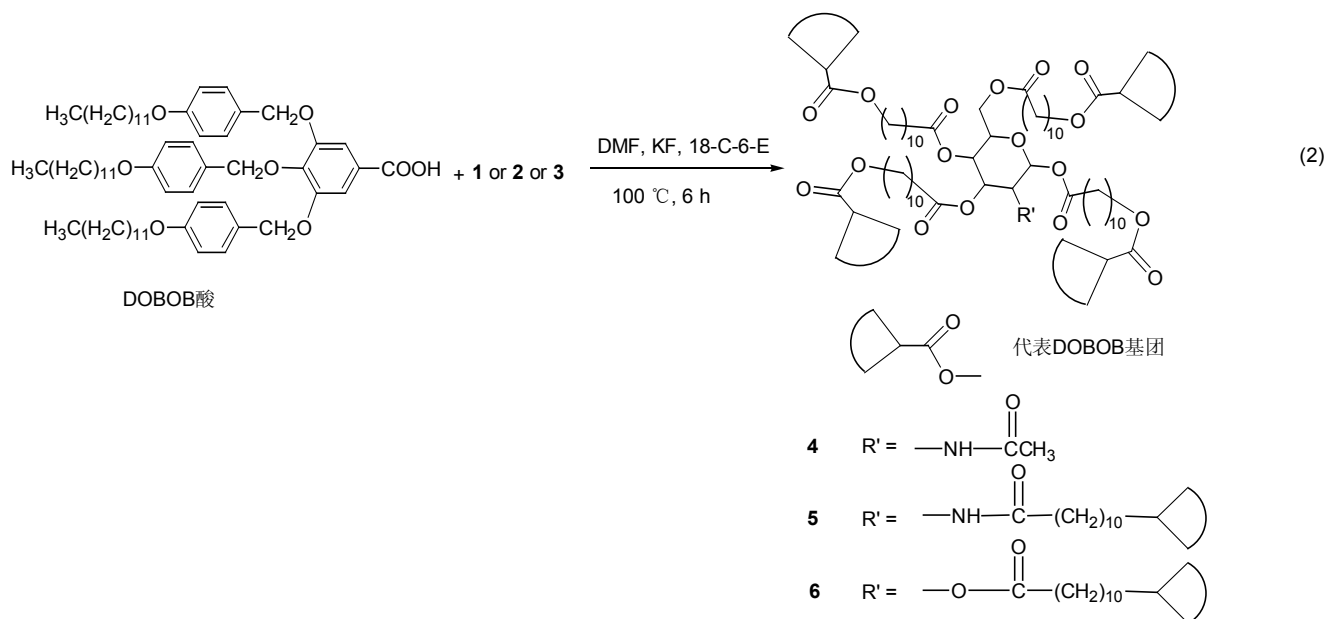
有必要说明的是, 烷烃末端官能团的选取是经过审慎考虑的。DOBOB 酸的活性官能团为羧基, 因此首选的反应路线是酯化或酰胺化反应。有机羧酸的酯(酰胺)化反应通常是将羧基转变为酰氯或者在对甲苯磺酰氯等催化剂的辅助下与羟基或者氨基等官能团反应。但 DOBOB 酸分子中含有的对烷氧基苄氧基在酸性条件下容易脱落, 使得 DOBOB 酸在酰氯化或者酰氯催化剂存在的情况下极易分解, 即便加入大量的三乙胺也难以阻止, 导致无法获得目标产物。因此我们最终选取 KF/18-冠醚-6 催化羧酸同卤代烃缩合反应的路线, 以较高的产率获得了目标产物 (Eq. 2)。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂、仪器和测试方法

有关的试剂和溶剂均为分析纯或化学纯, 所用的柱层析硅胶为烟台芝罘黄岛硅胶试验厂生产的薄层层析硅胶 H (60 型, 化学纯, 300~400 目)。





样品纯化采用 JAI LC-9104 循环制备 HPLC,  $\text{CHCl}_3$  为流动相. NMR 测试采用 Bruker AVANCE 400 NMR 光谱仪, 氘代氯仿为溶剂. FTIR 测试采用 Nicolet AVATAR FT-IR360 光谱仪. 元素分析采用 Elementar Vario EL III 元素分析仪.

## 2.2 合成与表征

DOBOB 酸的合成步骤参照相关文献<sup>[12]</sup>.

### 2.2.1 中间体卤代烷基酰化单糖衍生物的合成

通用的合成方法是在室温下, 取 11-溴代十一酸(4.8 g, 18 mmol)溶于 10 mL 的二氯甲烷中, 缓慢滴加草酰氯(2.36 mL, 27 mmol), 加入 DMF 2 滴作为催化剂. 待反应完全后, 减压蒸馏除去二氯甲烷以及残留的草酰氯, 得淡黄色粘稠液体 11-溴代十一酰氯(4.8 g, 95%). 取单糖粉末(3 mmol)投入到 10 mL,  $0.1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  DMF/LiCl 溶液中,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌至完全溶解(或均匀分散), 冰水浴冷却至  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . 加入 4-二甲氨基吡啶(DMAP)(0.12 g, 1 mmol)和新蒸的无水吡啶 2.9 mL, 搅拌下, 缓慢滴加新制备的 11-溴代十一酰氯. 滴加完毕, 在室温下密闭反应 48 h. 将反应液倒入 50 mL 的水中, 乙酸乙酯萃取分液. 有机相依次用 30 mL 的 5%稀盐酸, 5%的稀氨水(30 mL $\times$ 2)以及 30 mL 的饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水  $\text{MgSO}_4$  干燥后, 减压蒸馏得粗产物. 粗产物经硅胶柱层析分离, 以  $\text{CHCl}_3$  为淋洗剂, 旋转蒸发除溶剂后得到淡黄色固体(收率约 60%).

1:  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.19 [d,  $J=3.6$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.67 [d,  $J=8.8$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.57~5.10 (overlapped m, 3H, NH & 2H in sugar ring), 4.50~4.28 (m, 1H), 4.24~4.10 (m, 2H), 4.00~3.93 [m,

2H ( $\alpha$ -anomer)], 3.80~3.76 [m, 2H ( $\beta$ -anomer)], 3.55 (t,  $J=6.8$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2.44~2.25 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.91 [s, 3H,  $\text{COCH}_3$  ( $\alpha$ -anomer)], 1.89 [s, 3H,  $\text{COCH}_3$  ( $\beta$ -anomer)], 1.80~1.73 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68~1.55 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42~1.28 (m, 48H,  $(\text{CH}_2)_6$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 175.9, 174.3, 173.7, 173.2, 172.1, 171.8, 171.7, 171.4, 169.99, 169.95 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 92.3 ( $\text{C}^1$ ,  $\alpha$ -anomer), 90.3 ( $\text{C}^1$ ,  $\beta$ -anomer), 72.7 ( $\text{C}^3$ ,  $\alpha$ -anomer), 72.4 ( $\text{C}^3$ ,  $\beta$ -anomer), 70.3 ( $\text{C}^5$ ,  $\alpha$ -anomer), 69.8 ( $\text{C}^5$ ,  $\beta$ -anomer), 67.6 ( $\text{C}^4$ ,  $\alpha$ -anomer), 67.2 ( $\text{C}^4$ ,  $\beta$ -anomer), 61.5 ( $\text{C}^6$ ,  $\alpha$ -anomer), 61.4 ( $\text{C}^6$ ,  $\beta$ -anomer), 52.7 ( $\text{C}^2$ ,  $\alpha$ -anomer), 51.1 ( $\text{C}^2$ ,  $\beta$ -anomer), 44.9 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 29.3~28.8 [ $(\text{CH}_2)_5$ ], 26.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 24.8~24.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ); FTIR  $\nu$ : 2926, 2854, 1746, 1670, 723,  $651 \text{ cm}^{-1}$ .

2:  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.19 [d,  $J=3.3$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.67 [d,  $J=8.7$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.53~5.10 (overlapped m, NH & 2H in sugar ring), 4.49~4.28 (m, 1H), 4.22~4.05 (m, 2H), 4.01~3.94 [m, 2H ( $\alpha$ -anomer)], 3.82~3.75 [m, 2H ( $\beta$ -anomer)], 3.53 (t,  $J=6.7$  Hz, 10H), 2.43~2.22 (m, 8H), 2.12~2.06 (two overlapped t,  $\text{NHCOCH}_2$ ), 1.81~1.74 (m, 10H), 1.65~1.52 (m, 10H), 1.42~1.27 (m, 60H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 174.5, 173.3, 172.8, 172.1, 171.8, 171.7, 171.3 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 92.5 ( $\text{C}^1$ ,  $\alpha$ -anomer), 90.3 ( $\text{C}^1$ ,  $\beta$ -anomer), 72.9 ( $\text{C}^3$ ,  $\alpha$ -anomer), 72.3 ( $\text{C}^3$ ,  $\beta$ -anomer), 70.4 ( $\text{C}^5$ ,  $\alpha$ -anomer), 69.8 ( $\text{C}^5$ ,  $\beta$ -anomer), 67.4 ( $\text{C}^4$ ,  $\alpha$ -anomer), 67.1 ( $\text{C}^4$ ,  $\beta$ -anomer), 61.4 ( $\text{C}^6$ ,  $\alpha$ -anomer), 61.3 ( $\text{C}^6$ ,  $\beta$ -anomer), 52.7 ( $\text{C}^2$ ,  $\alpha$ -anomer), 51.1 ( $\text{C}^2$ ,  $\beta$ -anomer), 45.1,

33.9, 32.6, 29.3~28.8, 26.8, 24.8~24.7; FTIR  $\nu$ : 2926, 2854, 1751, 1685, 723, 651  $\text{cm}^{-1}$ .

**3**:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.33 [d,  $J=2.4$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.71 [d,  $J=8.2$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.48 [t,  $J=9.8$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.26 [t,  $J=9.8$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.17~5.07 (m, 2H), 4.24~3.81 (m, 3H), 3.51 (t,  $J=6.7$  Hz, 10H), 2.42~2.19 (m, 10H), 1.80~1.73 (m, 10H), 1.68~1.48 (m, 10H), 1.41~1.28 (m, 60H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 173.22, 173.20, 172.7, 172.6, 172.2, 171.9, 171.8, 171.60, 171.58, 171.4 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 91.6 ( $\text{C}^1$ ,  $\alpha$ -anomer), 88.8 ( $\text{C}^1$  of glucose,  $\beta$ -anomer), 72.8 ( $\text{C}^3$  of glucose,  $\alpha$ -anomer), 72.4 ( $\text{C}^3$  of glucose,  $\beta$ -anomer), 69.9 ( $\text{C}^5$  of glucose), 69.5 ( $\text{C}^2$  of glucose,  $\alpha$ -anomer), 69.1 ( $\text{C}^2$  of glucose,  $\beta$ -anomer), 67.5 ( $\text{C}^4$  of glucose), 61.2 ( $\text{C}^6$  of glucose,  $\alpha$ -anomer), 60.1 ( $\text{C}^6$  of glucose,  $\beta$ -anomer), 45.0, 34.4~33.8, 32.5, 29.4~28.8, 26.8, 24.8~24.6; FTIR  $\nu$ : 2927, 2854, 1754, 723, 651  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2 树枝化碳水化合物化合物的合成

化合物 **4** 的合成方法是取 DOBOB 酸(0.4 g, 0.4 mmol)以及卤代烷基酰化单糖 **1** (0.12 g, 0.1 mmol)溶解在 5 mL 的 DMF 中, 再加入 18-冠醚-6 (0.1 g, 0.4 mmol)和无水 KF (0.05 g, 0.8 mmol). 混合物在氮气气氛下升温到 100  $^\circ\text{C}$ , 反应 6 h. 停止反应, 将反应液倒入 50 mL 的水中, 用  $\text{CHCl}_3$  萃取, 用 5%稀盐酸和蒸馏水依次洗涤分液. 有机相经无水  $\text{MgSO}_4$  干燥后, 减压蒸馏得粗产物. 粗产物经硅胶柱层析分离, 以  $\text{CHCl}_3$  为淋洗剂, 收集目标产物组分. 为了保证产物的纯度, 进一步利用循环制备 HPLC 纯化, 蒸干溶剂得淡黄色固体(收率约 45%~60%). 化合物 **5** 和 **6** 的合成方法与此相同, 但 DOBOB 酸同卤代烷基酰化单糖的投料的物质的量的比为 5 : 1.

**4**:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.35 (s, 8H, *ortho* to COO), 7.32 (d,  $J=8.2$  Hz, 16H, *ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 7.24 (d,  $J=8.7$  Hz, 8H, *ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 6.88 (d,  $J=8.1$  Hz, 16H, *meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 6.74 (d,  $J=8.2$  Hz, 8H, *meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 6.18 [d,  $J=3.6$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.66 [d,  $J=8.8$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.57~5.10 (m, overlapped, 3H, NH & 2H in sugar ring), 5.04 (s, 16H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 4.99 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 4.48~3.74 (m, 4H of sugar ring), 4.26 (t,  $J=6.4$  Hz, 8H,  $\text{ArCOOCH}_2$ ), 3.97~3.89 (m, 24H,  $\text{RCH}_2\text{OAr}$ ), 2.45~2.24 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.93 [s, 3H,  $\text{COCH}_3$  ( $\alpha$ -anomer)], 1.90 [s, 3H,  $\text{COCH}_3$  ( $\beta$ -anomer)], 1.83~1.76 (m, 8H+24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70~1.54 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48~1.28 (m, 216H+48H,

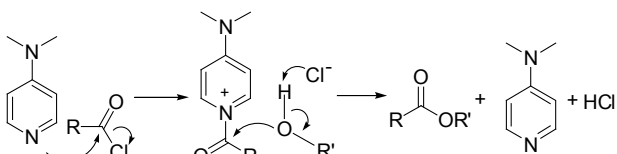
$\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $J=6.3$  Hz, 36H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 178.9, 174.7, 174.0, 173.4, 172.4, 171.9, 171.8, 171.5, 170.2, 170.1 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ -anomer), 166.3 ( $\text{ArCOOCH}_2$ ), 159.1 (*para* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 152.6 (*meta* to  $\text{COOCH}_2$ ), 142.5 (*para* to  $\text{COOCH}_2$ ), 130.3 (*ipso* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 129.5 (*ipso* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 129.3 (*ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 128.6 (*ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 125.4 (*ipso* to  $\text{COOCH}_2$ ), 114.5 (*meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 114.1 (*meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 109.2 (*ortho* to  $\text{COOCH}_2$ ), 92.6, 90.5, 74.7 ( $\text{ArCH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 72.9, 72.5, 71.1 ( $\text{ArCH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 70.5, 69.9, 68.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5-4' positions), 68.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4-4' positions), 67.5, 67.2, 61.5, 61.4, 52.9, 51.3, 65.2 ( $\text{ArCOOCH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 32.7 ( $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.7~28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{ArCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 25.1~24.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ); FTIR  $\nu$ : 2921, 2851, 1747, 1721, 1665  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{308}\text{H}_{471}\text{NO}_{42}$ : C 76.11, H 9.77, N 0.29; found C 74.77, H 9.65, N 0.34.

**5**:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.35 (s, 10H, *ortho* to COO), 7.32 (d,  $J=8.2$  Hz, 20H, *ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 7.24 (d,  $J=8.7$  Hz, 10H, *ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 6.88 (d,  $J=8.1$  Hz, 20H, *meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 6.74 (d,  $J=8.2$  Hz, 10H, *meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 6.18 [d,  $J=3.3$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.66 [d,  $J=8.7$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.57~5.09 (m, overlapped, NH & 2H in sugar ring), 5.04 (s, 20H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 4.99 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 4.48~3.74 (m, 4H of sugar ring), 4.29~4.25 (m, 10H,  $\text{ArCOOCH}_2$ ), 3.97~3.90 (m, 30H,  $\text{RCH}_2\text{OAr}$ ), 2.43~2.22 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 2.08~2.03 (two overlapped t,  $\text{NHCOCH}_2$ ), 1.77 (overlapped m, 10H+30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (overlapped m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48~1.28 (overlapped m, 270H+60H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $J=6.4$  Hz, 45H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 177.5, 175.1, 174.6, 173.9, 173.7, 173.4, 173.1, 172.2, 171.9, 171.4 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ -anomer), 166.3 ( $\text{ArCOOCH}_2$ ), 159.1, 152.6, 142.5, 130.3, 129.5, 129.3, 128.6, 125.4, 114.5, 114.1, 109.2, 92.7, 90.5, 74.7, 72.8, 72.5, 71.1, 70.5, 69.9, 68.0, 67.9, 67.6, 67.3, 65.2, 61.5, 61.4, 52.8, 51.2, 34.0, 32.7, 32.0, 29.8~28.8, 26.9, 26.2, 25.1~24.6, 22.8, 14.2; FTIR  $\nu$ : 2955, 2921, 2852, 1742, 1713, 1659  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{381}\text{H}_{583}\text{NO}_{50}$ : C 76.54, H 9.85, N 0.23; found C 74.63, H 9.60, N 0.22.

6:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.35 (s, 10H, *ortho* to COO), 7.32 (d,  $J=8.2$  Hz, 20H, *ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 7.24 (d,  $J=8.7$  Hz, 10H, *ortho* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 6.88 (d,  $J=8.1$  Hz, 20H, *meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 3, 5 positions), 6.74 (d,  $J=8.2$  Hz, 10H, *meta* to  $\text{CH}_2\text{OAr}$ , 4 position), 6.34 [d,  $J=2.4$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.71 [d,  $J=8.2$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.48 [t,  $J=9.8$  Hz, 1H ( $\alpha$ -anomer)], 5.26 [t,  $J=9.8$  Hz, 1H ( $\beta$ -anomer)], 5.17~5.07 (m, 2H), 4.24~3.81 (m, 3H), 4.28~4.24 (m, 10H,  $\text{ArCOOCH}_2$ ), 3.96~3.90 (m, 30H,  $\text{RCH}_2\text{OAr}$ ), 2.42~2.20 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.80~1.73 (m, 10H+30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64~1.60 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48~1.26 (m, 270H+60H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $J=6.1$  Hz, 45H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 177.5, 173.8, 173.2, 172.7, 172.6, 172.2, 172.0, 171.9, 171.6, 171.4 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ -anomer), 166.2 ( $\text{ArCOOCH}_2$ ), 159.1, 152.6, 142.5, 130.2, 129.6, 129.3, 128.6, 125.4, 114.5, 114.1, 109.2, 91.7, 88.9, 74.7, 72.9, 72.5, 71.1, 70.1, 69.7, 69.3, 68.0, 67.6, 65.1, 61.3, 61.1, 33.9, 32.7, 32.0, 29.7~28.6, 26.9, 26.1, 25.0~24.6, 22.8, 14.2; FTIR  $\nu$ : 2959, 2920, 2852, 1751, 1721  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{381}\text{H}_{582}\text{O}_{51}$ : C 76.52, H 9.83, found C 74.56, H 9.52.

### 3 结果与讨论

中间体卤代烷基酰化单糖是通过卤代烷基酰氯同单糖的酯化反应合成的. 反应在极性非质子溶剂 DMF 与无水  $\text{LiCl}$  组成的混合液中进行. 之所以采用这一非寻常溶液体系, 是源于 *N*-乙酰氨基葡萄糖易溶于该溶液, 而另外两种单糖也可在其中实现良好分散, 从而利于反应的进行以提高产率. 以无水吡啶为缚酸剂, 少量的 DMAP 为催化剂, 室温下隔绝水汽反应一段时间后, 即可获得目标产物. DMAP 中给电子的二甲氨基通过与吡啶环的共轭作用, 能强烈激活环上的 N 原子进行亲核取代反应, 提高反应速率和产率, 其催化酯化反应的机理如图式 2 所示<sup>[13]</sup>.

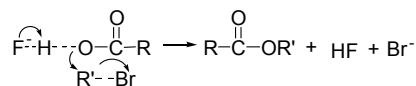


图式 2 DMAP 催化酯化反应的机理示意图

Scheme 2 Mechanism of acylation reaction catalyzed by DMAP

树状分子的最终合成采用羧酸与卤代烃的酯化反应, 该反应是有机合成中的重要反应, 很多传统方法无

法得到的酯类化合物用该法往往得以实现, 反应可用碱金属氟化物如  $\text{KF}$ ,  $\text{CsF}$  为催化剂. 其原理是在极性非质子溶剂中, 氟阴离子与羧基氢可形成强氢键(图式 3), 使得电子从富电子的氟阴离子向羧基偏移, 提高羧基的亲核能力, 降低反应活化能, 加快亲核反应的速率, 从而提高了产率<sup>[14]</sup>. 由于  $\text{KF}$  在  $\text{DMF}$  中的溶解度极微, 故而加入了相转移催化剂 18-冠醚-6, 以提高溶液中氟离子的浓度, 促进反应的进行.



图式 3 氟阴离子催化羧酸与卤代烃酯化反应的机理示意图

Scheme 3 Mechanism of esterification between carboxylic acid and halogenated hydrocarbon catalyzed by fluoride anion

树状碳水化合物的结构经 FTIR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR 和元素分析等分析方法予以确认.

三种化合物的红外谱图(图 1)中主要的特征峰是  $1740\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  处的强峰, 代表脂肪酸的脂肪脂中羰基的振动吸收峰, 归属于连接烷烃链与糖环的羰基; 以及在  $1720\text{ cm}^{-1}$  附近的另一个强峰, 代表芳香酸的脂肪酯中的羰基振动吸收峰, 归属于连接 DOBOB 单元与烷烃链的羰基, 表明了产物中两种酯键的存在.

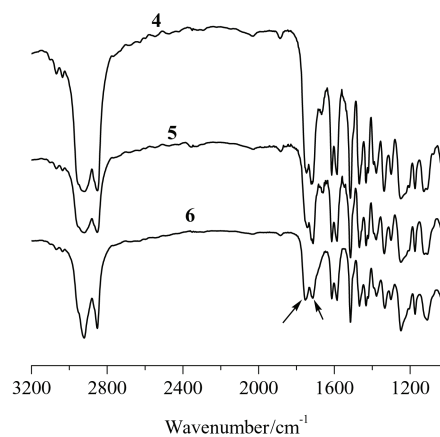


图 1 化合物 4~6 的 FTIR 谱图

Figure 1 FTIR spectra of compounds 4~6

$^1\text{H}$  NMR 谱图(图 2)中, 重要的特征峰是中间体中  $\text{CH}_2\text{Br}$  基团转变为  $\text{COOCH}_2$  基团后, 其氢原子的化学位移由  $\delta 3.55$  位移到了  $\delta 4.27$  处; 同时 DOBOB 单元与酯基相邻的邻位芳氢亦由  $\delta 7.41$  位移到  $\delta 7.35$ , 证明了酯化反应的成功进行. 此外各个峰的积分面积比也满足目标化合物结构的要求.

$^{13}\text{C}$  NMR 谱图(图 3)中,  $\delta 166.3$  为 DOBOB 单元与烷烃连接后的  $\text{ArCOOCH}_2$  基团中羰基碳的共振峰; 同时

CH<sub>2</sub>Br 基团在转化为 COOCH<sub>2</sub> 基团后, 其亚甲基碳的化学位移也由  $\delta$  44.9 位移到  $\delta$  65.1, 证实了产物中芳酯的结构. 此外元素分析的结果也印证了化合物的结构.

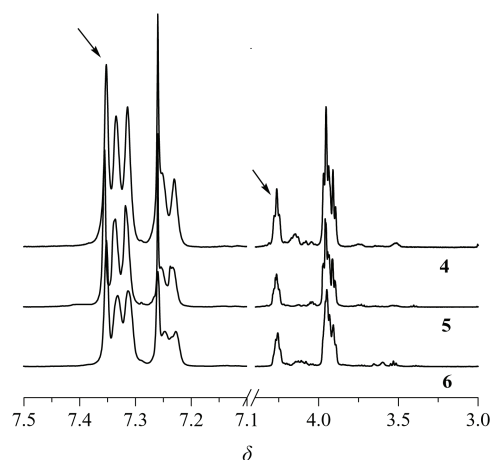


图2 化合物4~6的<sup>1</sup>H NMR谱图  
Figure 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of compounds 4~6

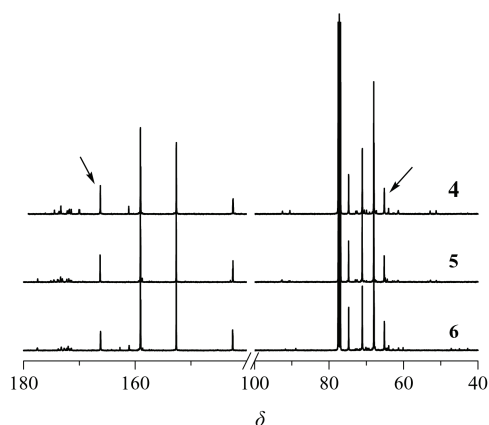


图3 化合物4~6的<sup>13</sup>C NMR谱图  
Figure 3 <sup>13</sup>C NMR spectra of compounds 4~6

#### 4 结论

经过适当的分子设计以及合成路线的合理选择, 采

用发散收敛结合法成功地合成出了以单糖为内核, 以楔形液晶基元 DOBOB 为分枝的树状碳水化合物, 为下一步液晶性的研究奠定了基础.

#### References

- Noller, C. R.; Rockwell, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2076.
- Jeffrey, G. A. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 168.
- Vill, V.; Hashim, R. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 395.
- Goodby, J. W.; Gortz, V.; Cowling, S. J.; Mackenzie, G.; Martin, P.; Plusquellec, D.; Benvegna, T.; Boullanger, P.; Lafont, D.; Queneau, Y.; Chambert, S.; Fitremann, J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1971.
- Morris, N. L.; Zimmermann, R. G.; Jameson, G. B.; Dalziel, A. W.; Reuss, P. M.; Weiss, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2177.
- Kohne, B.; Praefcke, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 82.
- Takaragi, A.; Sugiura, M.; Minoda, M.; Miyamoto, T.; Watanabe, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2583.
- Sugiura, M.; Minoda, M.; Watanabe, J.; Miyamoto, T. *Polym. J.* **1994**, *26*, 1236.
- Sugiura, M.; Minoda, M.; Fukuda, T.; Miyamoto, T.; Watanabe, J. *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 603.
- Hirani, B.; Nakata, Y.; Watanabe, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *288*, 223.
- Zhang, B.; Xiao, W.; Cong, Y.; Zhang, Y. *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 1129.
- Percec, V.; Heck, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 591.
- Guo, Y.-F.; Li, J.-Y.; Li, S.-F.; Li, M. *Chem. Reagents* **2001**, *23*, 338 (in Chinese). (郭玉凤, 李景印, 李淑芳, 李敏, 化学试剂, **2001**, *23*, 338.)
- Wang, W. *Chem. Bull.* **1987**, (2), 6 (in Chinese). (王文, 化学通报, **1987**, (2), 6.)

(A1109096 Zhao, C.)