

科研与开发

新型树枝状硅碳烷液晶大分子的合成与表征

于志军¹ 张其震¹ 周其凤²

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要:以肌醇为核心,经烯丙基醚化、多步硅氢化加成反应和 Grignard 反应合成了树枝状大分子 3G-Cl,然后和偶氮苯介晶基元反应制备了新型树枝状硅碳烷液晶,用元素分析、核磁共振谱、激光飞行质谱对其进行结构表征,偏光显微照片和差示扫描量热表明,其液晶相为向列型 N 相。

关键词:树枝状大分子;液晶;肌醇;偶氮苯

中图分类号:O634.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)03-0028-03

Synthesis and characterization of a new liquid crystalline carbosilane dendrimer

YU Zhi-jun¹, ZHANG Qi-zhen¹, ZHOU Qi-feng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A new liquid crystalline carbosilane dendrimer was synthesized through the reaction of 4'-(6-hydroxyhexoxy)-4-hexoxyazo-benzene and 3G-Cl, which was prepared through allylation and a series of hydrosilylation and Grignard reactions from a core unit of inositol. This dendrimer was characterized by the elemental analysis, NMR, IR and MALDI-TOF spectra. POM and DSC showed that its thermotropic phase behavior was nematic N.

Key words: dendrimer; liquid crystal; inositol; azo-benzene

树枝状大分子是 20 世纪末出现的一类新型功能材料,它具有确定的组成、规则的三维空间结构和分布在外围高密度的功能基团。其良好的溶解性,低的熔体及溶液黏度以及高度的反应活性使它们在许多领域得到了成功的应用,如分子封装^[1]、催化剂^[2]和聚合引发剂^[3]等。树枝状大分子液晶也引起了人们充分的重视,新的品种不断出现^[4-6],但是带有肌醇核心的树枝状大分子还未见报道。笔者合成了以肌醇为核心的硅碳烷树枝状液晶,在大分子结构中引入了具有光致变色性的偶氮介晶基元,该化合物有制备新型的信息存贮材料的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂

肌醇, 氢氧化钠, 溴丙烯, 四氢呋喃(THF), 甲基二氯硅烷, Karstedt 催化剂, 石油醚(60~90℃馏分), 乙

酸乙酯, 柱层析硅胶(160~200目), 均为分析纯再精制。介晶基元 4'-(6-羟基己氧基)-4-己氧基偶氮苯, 实验室自制。

1.2 树枝状载体 3G-Cl 的合成

1.2.1 合成路线

见图 1。

1.2.2 0G 的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和高纯氮气导管的四口瓶中置肌醇、四氢呋喃、氢氧化钠和溴丙烯, 回流搅拌 120 h, 离心分离出固体溴化钠和过量氢氧化钠, 液体经浓缩、柱层析分离得无色透明液体 0G, 收率 52%。¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.02~3.22(t, 2H, >CHO), 3.58~3.79(t, 4H, >CHO), 4.08~4.29(d, 12H, OCH₂), 5.07~5.35(t, 12H, CH₂=CH), 5.70~6.12(m, 6H, CH₂=CH)。元素分析:(C₂₄H₃₆O₆) 计算值为 C 68.54, H 8.63; 实测值为 C 68.42, H 8.59。

收稿日期:2002-11-07; 修回日期:2003-01-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29874020)

作者简介:于志军(1965-),男,博士生,副教授;张其震(1937-),男,大学,教授,博导,主要从事液晶高分子的研究,通讯联系人,0531-8378634, qzhang@sdu.edu.cn;周其凤(1949-),男,院士,博导,主要研究方向为液晶高分子。

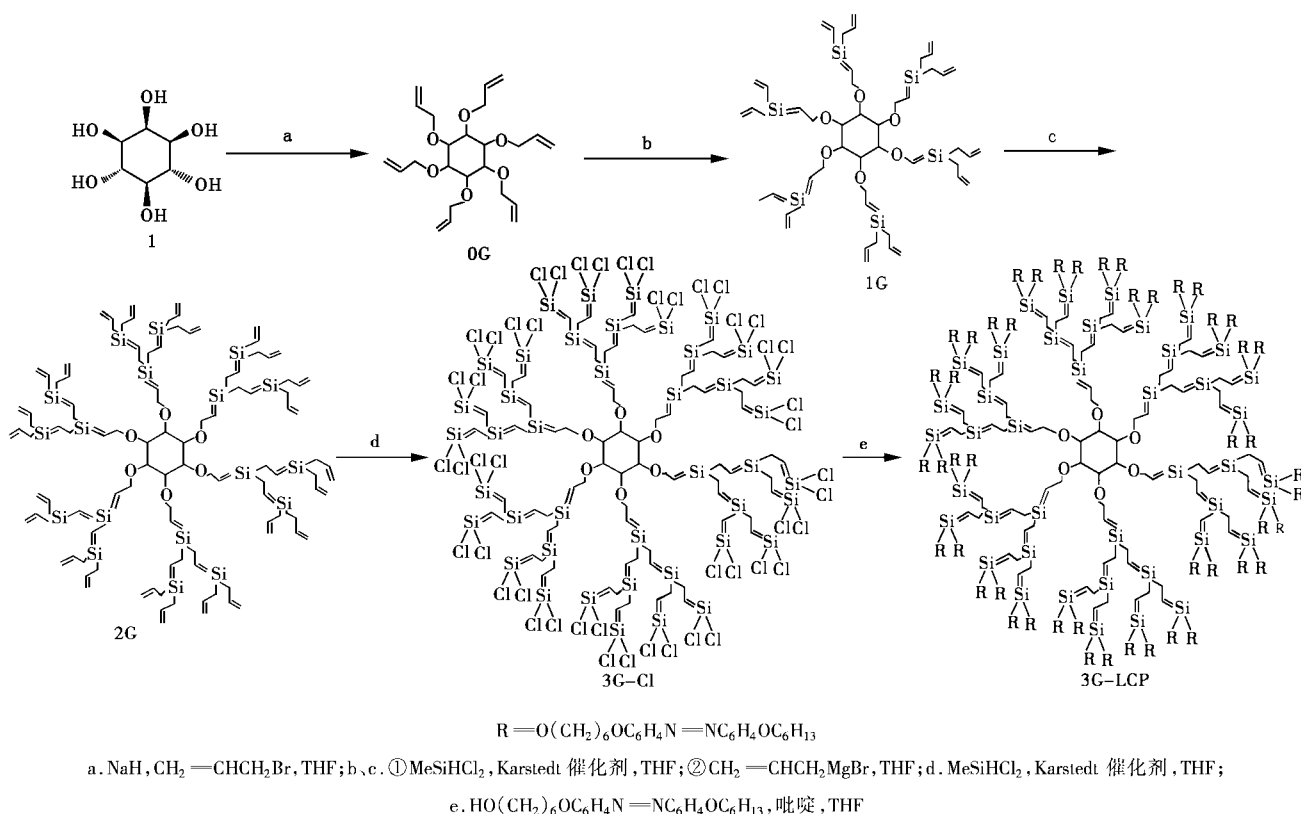


图1 树枝状硅碳烷液晶大分子的合成路线

1.2.3 1G的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和高纯氮气导管的四口瓶中加入 0G、甲基二氯硅烷、四氢呋喃和催化剂,回流搅拌 8 h,在高纯氮气保护下旋转蒸发除去挥发物,加入四氢呋喃得 1G-Cl 溶液。

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计、恒压滴液漏斗和高纯氮气导管的四口瓶中加入金属镁和四氢呋喃,滴加溴丙烯/四氢呋喃溶液,至全部镁屑反应完毕,搅拌 2 h 得黑色烯丙基格氏试剂。在室温下将上述 1G-Cl 溶液滴加到此格氏试剂中,继续搅拌 24 h。反应完后回收溶剂,用稀盐酸分解,乙醚萃取,水洗,干燥,蒸出乙醚,以石油醚/乙酸乙酯为洗脱液,柱层析分离得无色透明液体 1G,收率 62%。 $^1H-NMR(CDCl_3)$ δ 0.16(s, 18H, CH_3), 0.46 ~ 0.66(br, 12H, $SiCH_2$), 1.27 ~ 1.52(m, 12H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.61 ~ 1.82(d, 24H, $SiCH_2CH = CH_2$), 3.43 ~ 3.82(s, 18H, >CHO 和 $OCH_2CH_2CH_2$), 4.65 ~ 4.90(m, 24H, $CH_2 = CH$), 5.50 ~ 5.98(m, 12H, $CH_2 = CH$);元素分析:($C_{66}H_{120}O_6Si_6$);计算值为 C 67.28, H 10.27;实测值为 C 67.02, H 10.18。

1.2.4 2G的合成

以 1G 为原料,步骤同 1.2.3,得无色透明黏液体 2G,收率 55%。 $^1H-NMR(CDCl_3)$ δ 0.14(m, 54H,

CH_3), 0.48 ~ 0.66(s, 54H, $SiCH_2$), 1.27(m, 36H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.52 ~ 1.61(d, 48H, $SiCH_2CH = CH_2$), 3.43 ~ 3.84(d, 18H, >CHO 和 $OCH_2CH_2CH_2$), 4.77 ~ 4.94(t, 48H, $CH_2 = CH$), 5.56 ~ 6.04(br, 24H, $CH_2 = CH$)。元素分析:($C_{150}H_{288}O_6Si_{18}$);计算值为 C 66.89, H 10.78;实测值为 C 66.75, H 10.72。

1.2.5 3G-Cl的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和高纯氮气导管的四口瓶中加入 2G、甲基二氯硅烷、四氢呋喃和催化剂,回流搅拌 8 h,在高纯氮气保护下旋转蒸发除去挥发物,加入四氢呋喃得 3G-Cl 溶液。

1.3 树枝状液晶 3G-LCP的合成

在干燥单口瓶中加入四氢呋喃、无水吡啶和液晶基元 RH,用注射器加入 3G-Cl 溶液,然后在电磁搅拌下回流 24 h。抽滤出固体物,滤液减压除溶剂,余物用乙醚溶解,水洗,干燥,浓缩后的粗产品经柱层析纯化,得到橙黄色树枝状液晶 3G-LCP,收率 48%。

1.4 树枝状液晶高分子 3G-LCP的液晶相行为测定

液晶织构观察采用新天 XPID 偏光显微镜配 Metter FP-2 热台及数字温度测控装置,海鸥 DF-300 相机。差示扫描量热(DSC)采用 Perkin-Elmer DSC7,升降温速率为 $10^\circ C/min$, N_2 气氛。

2 结果与讨论

2.1 影响树枝状液晶大分子合成的因素

中间体 0G 是一种未见报道的新化合物,笔者选用四氢呋喃/氢氧化钠/肌醇/溴丙烯体系,合成了目标产物,由于不是均相反应,反应速度较慢。在树枝状载体的合成过程中,交替地使用了硅氢化加成反应和格利雅试剂烯基化反应。在硅氢化加成反应中,由于带有硅氯键的化合物对水敏感,氧气对硅氢加成催化剂的活性影响很大,体系需要严格的无氧无水。为了保证树枝状大分子结构的完整,使用了超过理论量 20% 的甲基二氯硅烷。在格利雅烯基化反应中,格氏试剂的制备采用了新刨镁条和新蒸溴丙烯,由于溴丙烯易于和格氏试剂二聚,反应使用了大量的四氢呋喃溶剂并在较低的温度下进行,烯基化反应的关键在于必须使原料中所有的硅氯键全部烯丙基化,不然在水分解过程中将导致交联,促使产率降低乃至实验失败,为此使用了超过理论量 30% 的格氏试剂。

树枝状液晶大分子 3G-LCP 的合成采用 3G-Cl 和带有羟基的偶氮液晶基元反应,使用吡啶作为副产物 HCl 吸收剂。为保证目标产物结构的完美,0G、1G、2G 和 3G-LCP 都在薄层色谱监控下进行了柱层析纯化。

2.2 树枝状液晶大分子 3G-LCP 的结构表征

用¹H-NMR、元素分析和基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱仪(MALDI-TOF MS)对树枝状液晶大分子 3G-LCP 进行了结构表征,结果见表 1。¹H-NMR谱中, δ 为 0.85~0.90 是 Si-CH₂ 的质子共振峰,1.27~1.45 为亚甲基质子共振峰,3.36~4.00 为 O-CH₂ 的质子共振峰,6.93~7.83 是苯环氢的质子共振峰。元素分析以及 MALDI-TOF MS 的实测值和理论值都非常接近,树枝状液晶大分子 3G-LCP 的结构和设计目标分子完全一致。

表 1 树枝状液晶大分子 3G-LCP 的结构表征

¹ H-NMR(CDCl ₃)	0.85~0.90(s), 1.27~1.45(m), 3.36~4.00(t), 6.93~7.83(m)
元素分析	(C ₁₃₂₆ H ₂₀₁₆ O ₁₅₀ N ₉₆ Si ₄₂) 计算值: C 69.60, H 8.88; 实测值: C 69.08, H 8.73
MALDI-TOF MS	理论分子质量: 22882.320 u, 实测分子质量: 22864.046 u

2.3 树枝状液晶大分子 3G-LCP 的液晶相行为

用热台偏光显微镜对树枝状液晶大分子 3G-LCP 观察,升温至 78℃,样品有流动性,96℃达清亮点,降温过程中可以看到稳定的十字纹影结构(见图 2),76℃时完全结晶;图 3 为 3G-LCP 的 DSC 曲线,

在其升温和降温曲线中都能清楚地看到液晶相变峰(92℃)。由偏光显微结构和 DSC 结果推断树枝状液晶大分子 3G-LCP 表现为向列相液晶。有关树枝状液晶大分子液晶相行为的详细研究结果将另文报道。

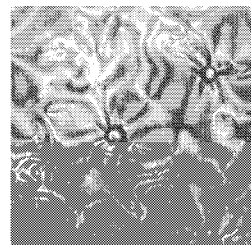
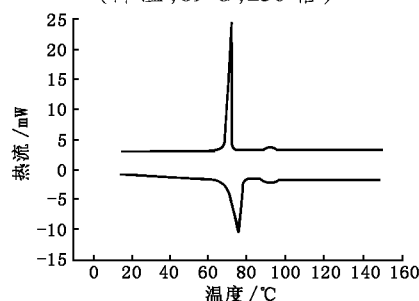


图 2 3G-LCP 的偏光显微照片 (降温, 89℃, 250 倍)



上:升温;下:降温;升降温速率:10℃/min;N₂:5 ml/min

图 3 3G-LCP 的 DSC 曲线

3 结语

通过分子设计合成了一种新型的树枝状液晶大分子 3G-LCP。树枝状液晶大分子具有缘于外围液晶基元的阈值特性、回复特性等液晶性能,又具有大分子材料良好的加工成型性;有小分子液晶的光电敏感性,又比小分子液晶有较低的取向松弛速率;而其高的介晶基团密度和低熔体黏度将使其比普通高分子液晶有更高的存贮容量和更快的响应速度;在无外电场作用下,液晶的取向态能长时间稳定,并可将液晶相冻结在玻璃化温度以下,从而实现其全息光存贮。此树枝状大分子液晶的光致变色性及在光存贮材料方面的应用正在进一步的研究。

参考文献

- [1] Rahim E H, Kamounah F S, Frederiksen J, *et al.* [J]. *Nano Lett*, 2001, 1(9): 499-501.
- [2] Astruc D, Chardac F. [J]. *Chem Rev*, 2001, 101(9): 2991-3024.
- [3] Trollsas M, Hedrick J L, Mecerreyes D, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2756-2763.
- [4] Virgil P, Peihwei C, Goran U, *et al.* [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(46): 11441-11454.
- [5] Busson P, Ihre H, Hult A. [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(35): 9070-9071.
- [6] 张其震, 孙继润, 崔利, 等. [J]. *高等化学学报*, 1997, 18(1): 158-159. ■