

# 含有偶氮-亚胺基与胆固醇基双液晶基元化合物的合成与表征

景小平, 展喜兵, 武长城

(天津工业大学材料科学与工程学院 改性功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160)

**摘要:**合成了一种新型双液晶基元化合物,其含有胆固醇脂液晶基元和偶氮-亚胺连接的三苯环液晶基团,两个液晶基元通过丁二酸脂键相连。对产物的液晶性能进行了表征。该液晶化合物在加热过程(152~305℃)中很宽的温度范围内呈现典型的胆甾相液晶油丝结构,可能被用于信息存储、光转换开关以及非线性光学等领域。

**关键词:**胆甾相液晶;偶氮;亚胺;二液晶基元

中图分类号:O753.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)11-0051-02

## Synthesis and properties of a dimesogenic liquid crystalline compound containing cholesteryl and azo-imine linking group

JING Xiao-ping, ZHAN Xi-bing, WU Chang-cheng

(Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract:** A novel dimesogenic compound containing cholesteryl moiety and azo-imine linking group interconnected via succinate group is synthesized, and its liquid crystalline properties are studied. The results demonstrate that it is a kind of liquid crystal over wider temperature ranges (152 - 305 °C) with a typical characteristic of cholesteric oily textures. This compound might be applied in information storage, optic switching and high-temperature crystal display devices as well as non-linear optic arears.

**Key words:** cholesteric liquid crystal; azo; imine; dimesogenic

胆固醇基液晶因其特殊的光学性能和生物相容性等一系列优异性能,一直是液晶研究领域的热点之一<sup>[1]</sup>。近年来胆固醇基与芳香族液晶基元通过柔性间隔链段连接而成的双液晶基元化合物得到广泛研究,这类化合物具有良好的热稳定性、宽的液晶变化温度、绚丽的色彩变化以及有趣的相变现象<sup>[2-6]</sup>。目前大多数的胆固醇基二元液晶化合物的模型结构为胆固醇基-柔性链段-芳香族液晶基元-端基,其中芳香族液晶基元一般包含 2 个芳香环,如偶氮苯、希夫碱、联苯、联苯酯等,而包含 3 个芳环的胆固醇基二元液晶模型鲜有文献报道。笔者设计合成一种新型胆固醇基双液晶基元化合物,其中 1 个液晶基元是胆固醇脂,另 1 个液晶基元是由偶氮键和亚胺键连接的三苯环结构,该基团包括 1 个偶氮键和 1 个希夫碱,称之为偶氮-亚胺连接基团<sup>[7]</sup>。本文报道了一种新型的含有偶氮-亚胺基与胆固醇基双液晶基元化合物的合成及其性能。

## 1 实验部分

### 1.1 合成路线

合成路线见图 1。

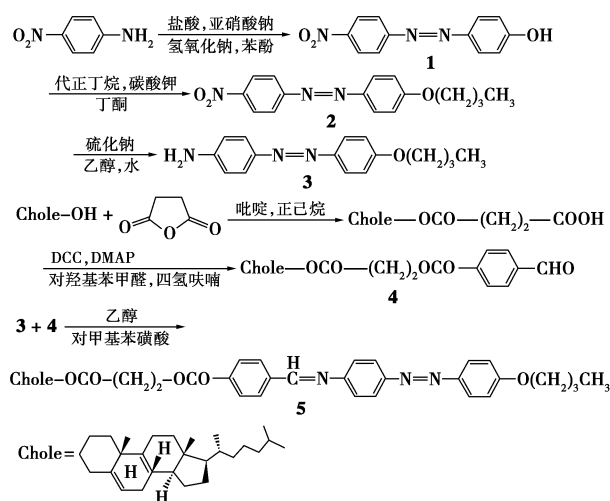


图 1 偶氮-亚胺基与胆固醇基双液晶基元化合物的合成路线

收稿日期:2009-07-27

作者简介:景小平(1979-),男,硕士生;武长城(1965-),男,博士,副教授,主要从事液晶材料、高分子材料的研究,通讯联系人,022-24528358, ccwu@tjpu.edu.cn。

## 1.2 主要试剂与仪器

四氢呋喃(THF),经金属钾回流干燥脱水,常压蒸馏;胆固醇,生化试剂,天津英博生化试剂公司;其他试剂为化学纯或者分析纯,未经处理直接使用。

Bruker 300 MHz 核磁共振仪,四甲基硅烷为内标;Olympus BX51 偏光显微镜;Linkam THMS 600 热台;Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描热量仪。

## 1.3 反应步骤

4-(4'-硝基偶氮)苯酚(1)合成参考文献[8]。丁二酸胆固醇单脂对醛基苯脂(4)的合成参考文献[9-11]。

### 1.3.1 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3)

将 1.214 g(5 mmol)4-(4'-硝基偶氮)苯酚(1), 0.712 g(5.2 mmol)溴代正丁烷溶于 30 mL 丁酮中,加入 2.76 g 碳酸钾后加热回流 12 h,冷却,倾倒在 100 mL 的水中,将沉淀过滤干燥得到产物 4-硝基-4'-正丁氧基偶氮苯(2)不需要进一步提纯,直接用于下一步反应。取  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  2.160 g(9 mmol)溶于 30 mL 热的水和乙醇(水/乙醇体积比 1:1),加热搅拌至溶解后加入到 0.897 g(3 mmol)(2)的热乙醇(60 mL)溶液中,搅拌回流 6 h,将反应混合物倾入 100 mL 的冰水中,过滤干燥,用乙醇重结晶,得到 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺,产率 78%。核磁共振氢谱  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ : 7.83(2H, d), 7.76(2H, d), 6.97(2H, d), 6.73(2H, d), 4.01(2H, s), 4.03(2H, t), 1.82(2H, m), 1.76(2H, m), 0.97(3H, m)。

### 1.3.2 目标化合物的合成

0.269 g(1 mmol) 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3)与 0.591 g(1 mmol)丁二酸胆固醇单脂对醛基苯酯(4)溶于 30 mL 无水乙醇中,加入约 10 mg 催化量的对甲基苯磺酸,回流反应 4 h,趁热过滤,再用热乙醇洗涤数次。得到橘红色的固体 0.61 g,产率 72%。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ : 8.52(1H, s), 8.02(2H, d), 7.94(2H, d), 7.86(2H, d), 7.37(2H, d), 7.27(2H, d), 7.01(2H, d), 5.38(1H, t), 4.65(1H, m), 4.06(2H, m), 2.9(2H, t), 2.75(2H, t), 2.36~0.68(50H, broad)。

(上接第 50 页)

## 参考文献

- [1] Gunter O. Polyurethane Handbook[M]. New York: Hanser Publishers, 1985.  
[2] 吴存雷. 聚氨酯预聚体技术及应用[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(3): 1-4.

## 2 结构与讨论

### 2.1 目标化合物的合成

参照文献[7]合成 4-(4'-硝基偶氮)苯酚(1), 然后与溴代正丁烷在碱性条件下发生醚化反应, 得到 4-硝基-4'-正丁氧基偶氮苯(2), 该化合物分子中的硝基在硫化钠的水和乙醇溶液中被还原为氨基, 得到 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3), 核磁共振氢谱证明化合物(3)化学结构正确。丁二酸胆固醇单脂对醛基苯酯(4)已经被该实验室课题组合成<sup>[11]</sup>。等摩尔的丁二酸胆固醇单脂对醛基苯酯(4)和 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3)在酸性条件缩合成目标产物胆固醇基双液晶基元化合物(5)。核磁共振目标化合物的分子结构是正确的。

### 2.2 目标化合物的液晶性能

很多胆固醇基液晶化合物胆甾相结构的螺距与可见光的波长处于同一个数量级, 大约为几百纳米, 因此呈现鲜艳的颜色变化<sup>[11-12]</sup>。但本文合成的化合物样品在加热和冷却过程中并未出现胆甾类液晶所特有的颜色变化, 可能是由于化合物中存在偶氮苯其本身呈现黄色掩盖了胆甾相鲜艳的颜色变化。用带有热台的偏光显微镜(POM)对目标化合物(5)观察, 当加热 152℃ 时样品开始融化并出现液晶相织构, 图 2 是在 238.5℃ 产物的偏光显微镜照片, 为典型的胆甾油丝织构, 当温度升高到 305℃ 时, 油丝织构开始向各向同性转变, 同时伴有样品的分解。

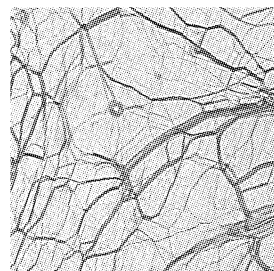


图 2 双液晶基元化合物的偏光显微镜照片  
(加热过程, 238.5℃)

用差示扫描热量仪(DSC)对目标产物进行测试, 在升温过程中 151℃ 出现吸热峰, 代表的是从  
(下转第 54 页)

- [3] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析试验室, 2007, 26(8): 73-76.  
[4] 李伟文. 浅析羟值的测定及其影响因素[J]. 苏州丝绸工学院学报, 1997, 17(5): 27-30.  
[5] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 41-48. ■

纯化和精制。最后得到的剩余残渣、废液还可合并去提取  $\delta$ -OH-Lys 及普通混合蛋白质,或直接作为含蛋白质的饲料添加物而不用废弃。所有步骤中都尽量注意溶剂的回收,尽可能减少损耗,同时得到多种产品。这与文献[1-2]报道的单一提取的工艺设计相差较大,且符合目前高科技产业开发的小型化、多种类、小污染的趋势。

## 1.2 材料、试剂及仪器

新老雷竹竹叶采自武夷学院校园;竹叶经预处理:洗净、烘干、粉碎、过筛(80 目标准筛),棕色磨口瓶保存备用。石油醚、乙醚、无水乙醇、95%乙醇、氢氧化钠、盐酸、无水硫酸钠等,均为分析纯;实验配剂均用重蒸水。初次浸提可用回收溶剂,精制或纯化过程采用全新试剂。岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计;尼高力公司 Avatar FTIR-330 型红外光谱仪。

## 1.3 实验步骤

### 1.3.1 竹叶多糖的提取及精制

多糖溶于热水,不溶于氯仿、正丁醇及一定浓度的乙醇,故采用热水浸提、醇沉除杂、分离多糖。因热水会将蛋白类也提取出来,需用氯仿或乙醇除去多糖液中的蛋白质<sup>[3]</sup>。准确称取竹叶粉 20.0000 g

转至烧杯,用热水(料液比 1:20)超声处理、浸提 3 次,抽滤,合并滤液。滤液浓缩后用乙酸乙酯萃取,酯萃液可转入后续黄酮工艺。下层水相用醚萃取分离,醚层可去制备叶绿素盐,水相用乙醇(水相/乙醇体积比 1:4)醇沉数次,沉淀物脱水、抽滤、冷冻干燥,即得淡褐色粗多糖,称重 1.5628 g。脱水液可进入后续提取蛋白工艺(下同)。

称取粗多糖溶解,溶液按 10:4 加胰蛋白酶液,37℃ 水浴 5 h 后,加 0.2 倍体积 pH  $\approx$  7.0 的 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应过夜。用 Sevage 法脱蛋白质。去除蛋白质的多糖液浓缩、脱水、过滤,滤液浓缩近干,移出提取物,干燥,得白色粉末状精多糖固体。粗多糖 BP 中精多糖 BP<sub>1</sub> 的含量为 37.5%。

### 1.3.2 竹叶总黄酮的提取及精制

黄酮类化合物的结构及存在状态使溶解度有显著差异,可与脂溶性杂质分离而纯化<sup>[4]</sup>。

将提取粗多糖过滤所得的含水不溶物置于 250 mL 干燥洁净的具塞锥形瓶中,加入 100 mL 的乙醇溶液(料液比 1:9),浸泡 24 h 后于 80℃ 超声浸提,浸提液过滤,再过大孔树脂柱纯化,在旋转蒸发仪上浓缩并回收乙醇,浓缩液用乙酸乙酯萃取,并与制备多糖的酯萃液合并,回收乙酸乙酯后得亮黄色粉末状

(上接第 52 页)

结晶态向液晶态的转变;到 305℃ 出现另一个吸热峰,代表的是从液晶态向各向同性转变,在相转变的同时也伴随着样品的分解。DSC 测试结果和偏光显微镜的观察结果一致。

## 3 结语

合成一种新型双液晶基元化合物,其一端为胆固醇酯基,另一端为由三苯环组成的偶氮-亚胺连接基团,2 个液晶基元通过丁二酸酯键连接。并对化合物的化学结构和液晶性能做了表征。该液晶化合物在加热过程很宽的温度范围内(152 ~ 305℃)呈现典型的胆甾相油丝液晶织构。该化合物在信息存储、光转换开关以非线性光学器件有潜在的应用价值。

## 参考文献

- [1] 王良御,廖松生.液晶化学[M].北京:科学出版社,1988:22-26.
- [2] Zhang Chunbo, Jin Longyi, Yin Bingzhu, et al. Synthesis and properties of non-symmetric liquid crystal dimers containing a cholesteryl moiety[J]. Liquid Crystals, 2008, 35(1):39-44.
- [3] Sharma R K, Gupta V K, Mathews M, et al. Crystal structure of cholesteryl 5-(4'-(n-decyloxy)-2, 3-difluoro-biphenyl-4-ylloxy) pen-

tanoate-liquid crystalline non-symmetric dimer[J]. Liquid Crystals, 2008, 35(9):1161-1167.

- [4] Yelamaggad C V, Hiremath U S. Cholesterol-based dimesogenic bidentate ligands and their Cu(II) and Pd(II) metallomesogens[J]. Liquid Crystals, 2001, 28(3):351-355.
- [5] Mallia V A, Tamaoki N. Photochemically driven smectic-cholesteric phase transition in an inherently photoactive dimesogen[J]. Journal of American Chemical Society, 2003, 125:3237-3241.
- [6] Mallia V A, Tamaoki N. Photoresponsive vitrifiable chiral dimesogens: Photo-thermal modulation of microscopic disordering in helical superstructure and glass-forming properties[J]. The Royal Society of Chemistry, 2003, 13:219-224.
- [7] Carlescu I, Scutaru A M. The liquid crystalline behavior of ferrocene derivatives containing azo and imine linking groups[J]. Liquid Crystals, 2007, 34(7):775-785.
- [8] Henderson P, Cook R, Imrie C. Oligomeric liquid crystals: From monomers to trimers[J]. Liquid Crystals, 2004, 31(11):1427-1434.
- [9] Wu Changcheng. Synthesis and liquid crystalline properties of a series of cholesterol-based dimesogenic compounds[J]. Liquid Crystals, 2007, 34(3):283-288.
- [10] Wu Changcheng. Synthesis and characterization of a novel series of unsymmetric dimesogenic compounds containing cholesteryl ester and nitroazobenzene moieties[J]. Materials Letters, 2007, 61:1380-1383.
- [11] 武长城,杨姗姗,杨学东.一种新型四液晶基元化合物的合成及其液晶性能[J].现代化工,2008,28(10):41-43.
- [12] 武长城.一种新的双液晶基元化合物的合成与表征[J].现代化工,2005,25(10):40-41. ■