

直型和弯曲型双胆固醇基液晶基元化合物的合成与表征

武长城¹, 杨姗姗²

(1. 天津工业大学材料科学与化工学院改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160;
2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:以胆固醇和丁二酸酐反应生成丁二酸胆固醇单酯, 丁二酸胆固醇单酯与对苯二酚反应合成了一种直型的双胆固醇基液晶化合物, 与邻苯二酚反应合成了一种弯曲型双胆固醇基液晶化合物。对直型和弯曲双胆固醇基液晶化合物的液晶性能进行了表征, 结果表明这 2 种液晶化合物在加热和冷却过程中均可以形成胆甾相液晶。直型液晶化合物的液晶温度范围较宽于弯曲型液晶化合物; 这 2 种化合物的液晶态都具有胆甾相所特有的鲜艳颜色。

关键词:液晶; 胆甾相; 双胆固醇基; 双液晶基元

中图分类号: O753.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)09-0051-03

Synthesis and characterization of linear-shaped and bent-shaped dicholesteryl liquid crystalline compounds

WU Chang-cheng¹, YANG Shan-shan²

(1. Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification & Functional Fiber, School of Material Science & Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A linear and a bent shaped dicholesteryl liquid crystalline compound are synthesized from the reaction of cholesterol hydrogen succinate with hydroquinone and catechol. And their LC properties are characterized. The results show these two compounds are cholesteric liquid crystals both in heating and cooling processes. The phase transition temperature ranges of the linear-shaped dimer are wider than those of the bent shaped dimer, and both the linear and bent shaped dimers show different iridescent colors with the temperature changes in the liquid crystalline state.

Key words: liquid crystal; cholesteric; dicholesteryl; dimer

胆固醇衍生物一直是液晶化学的研究热点, 广泛用于光电显示、信息储存和生物医学等众多领域^[1-4]。近来双胆固醇液晶基元的化合物引起了人们的兴趣, 这类化合物除了具有胆甾相液晶的特点外, 由于其相对较高的分子量, 胆甾相液晶结构能够快速淬火而冻结下来, 这为光学显示和信息储存又提供了方便^[5-8]。液晶性能取决于分子的结构与形状^[9], 笔者合成了一种直型的和一种弯曲型的新双胆固醇基液晶化合物, 使用热台偏光显微镜(POM)和差示扫描量热法(DSC)对直型和弯曲双胆固醇基液晶化合物的液晶性能进行了表征, 对这 2 种化合物的液晶性能进行了比较, 研究分子的形状对其液晶性能的影响。

1 实验部分

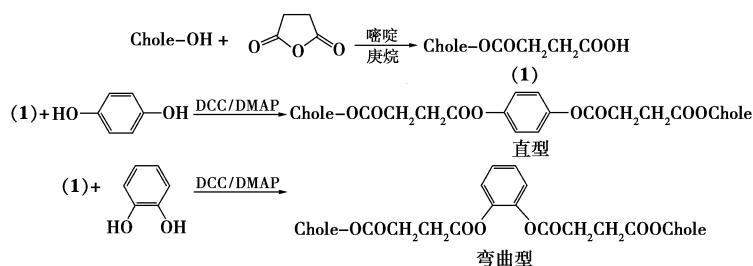
1.1 主要试剂与仪器

二环己基碳二亚胺(DCC)、4-二甲基氨基吡啶(DMAP), 化学纯, Acros Organics 公司; 二氯甲烷(DCM)经氯化钙回流干燥, 常压蒸出; 其他试剂为化学纯或分析纯国产试剂, 未经处理直接使用。

Bruker Tensor307 型红外光谱仪(IR), 溴化钾压片。Bruker 300 Mz 核磁共振仪(¹H-NMR), TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂。Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描量热仪, N₂ 气氛, 升、降温速率为 10 °C/min。Olympus BH-7 偏光显微镜, Linkam 热台, 升温和降温速率为 1 °C/min。

1.2 反应步骤

合成路线如下:



式中,Chole-OH为

1.2.1 丁二酸单胆固醇酯(1)的合成^[10]

在装有回流冷凝管的圆底烧瓶中装入 5.8 g (0.015 mol)胆固醇、1.5 g(0.015 mol)丁二酸酐,倒入 160 mL 正庚烷,加热回流后加入少量吡啶,搅拌下回流反应 21 h,冷却,抽滤析出的固体用丙酮重结晶。室温下真空干燥,产品称重,得到产物 5.2 g,产率为 72%。IR (KBR 压片), ν/cm^{-1} : 2 942, 1 730, 1 710, 1 378, 1 317, 1 180, 1 001。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 5.39 (1H, s), 4.66 (1H, d), 2.62 ~ 2.70 (4H, 2t), 2.34 (2H, d), 1.8 ~ 0.69 (41H, broad)。

1.2.2 目标产物的合成

(1)直型双胆固醇基液晶化合物

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入化合物(1) 1.947 g (4 mmol), 对苯二酚 0.974 g (2 mmol), 加入干燥的 DCM 40 mL, 搅拌溶解, 再加入 DCC 0.825 g (4 mmol) 和 DMAP 50 mg, 室温下反应 24 h, 滤去沉淀, 滤液用 1N 盐酸洗涤 2 次, 水洗 2 次, 饱和 Na_2CO_3 洗涤 1 次, 饱和 NaCl 洗涤 2 次, 无水 MgSO_4 干燥, 除去溶剂, 所得固体用石油醚/乙酸乙酯混合溶剂重结晶, 得到产品 1.26 g, 收率为 58%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 2 943,

1 758, 1 733, 1 500, 1 467, 1 423, 1 310, 1 180, 1 134, 999, 946, 851, 799。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 7.12 (4H, s), 5.38 (2H, d), 4.66 (2H, d), 2.86 (4H, t), 2.73 (4H, t), 2.5 ~ 0.69 (82H, broad)。

(2)弯曲型双胆固醇基液晶化合物

方法同上,用邻苯二酚代替对苯二酚,得产品 1.02 g, 收率为 46.8%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 2 950, 1 768, 1 732, 1 602, 1 467, 1 309, 1 132, 998, 799, 687。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 7.28 (2H, t), 6.94 (2H, m), 5.38 (2H, d), 4.65 (2H, d), 2.85 (4H, t), 2.72 (2H, t), 2.5 ~ 0.69 (82H, broad)。

2 结果与讨论

2.1 产物在偏光显微镜下的液晶相观察

当其螺距和可见光波长相同数量级时,肉眼就可以看到这类液晶化合物具有鲜艳的颜色,这是胆甾相液晶特有的,而且随着温度的变化,胆甾相结构的螺距不同,其反射光的波长就不同,它可以呈现鲜艳的颜色变化^[10-12]。笔者所合成的这 2 种液晶化合物在加热和冷却过程中均能呈现鲜艳的颜色。在垂直角度从红色变为绿色,倾斜一定角度则从绿色变为蓝色,继续加热就变成无色液体,在冷却过程中颜色的变化和加热过程时可逆的,从热台偏光显微镜的仔细观察来看,直型双胆固醇基液晶化合物加热到 220℃ 开始熔化,出现典型的胆甾相油丝结构,图 1 是在 225℃ 时产物的偏光显微镜照片。当加热到 237℃ 则转变成各向同性态,说明样品在 220 ~ 237℃ 范围内是胆甾相液晶。在冷却过程中 230℃ 时从各向同性转变为胆甾相液晶,其结构也是油丝结构,在 177℃ 则变为结晶。弯曲型双胆固醇基液晶

(上接第 50 页)

参考文献

- [1] Michel C R, Delgado E, Santillan G, *et al.* An alternative gas sensor material: Synthesis and electrical characterization of SmCoO_3 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42: 84 - 93.
- [2] Tu H Y, Takeda Y, Imanishi N, *et al.* $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 100: 283 - 288.
- [3] Mochinaga R, Yamasak T, Arakawa T. The gas-sensing of SmCoO_x : MO_x (M = Fe, Zn, In, Sn) having a heterojunction [J]. *Sensors and Actuators B*, 1998, 52: 96 - 99.
- [4] Suzukia T, Jasinskia P, Petrovsky V, *et al.* The microstructure effect on the electrical and optical properties of undoped and Sr-doped SmCoO_3 thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 175: 437 - 439.
- [5] 全宝富, 周生玉, 孙良彦. WO_3 纳米微粒的制备及气敏特性研究进展 [J]. *功能材料*, 1997, 28(2): 177 - 181.
- [6] 王洪丽, 于灵. 一种抗干扰的 H_2S 传感器 [J]. *郑州轻工业学院学报*, 1994, 9(2): 125 - 127.
- [7] Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B*, 1991, 5(1/2/3/4): 7 - 19.
- [8] 牛新书, 刘艳丽, 徐甲强. 室温固相合成纳米 ZnS 及其气敏性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2002, 17(4): 817 - 821.
- [9] 牛新书, 杜卫民, 杜卫平, 等. DyFeO_3 纳米材料的制备及 H_2S 敏感特性 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 124 - 127.
- [10] 翟永青, 姚子华, 丁士文. EDTA 络合溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 纳米粉体 [J]. *稀有金属*, 2002, 26(1): 69 - 72.
- [11] 苏铿. 稀土化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 214 - 216.
- [12] 方国家, 刘祖黎, 张杰, 等. ZrO_2 掺杂对 SnO_2 薄膜电性及气敏性的影响 [J]. *无机材料学报*, 1997, 12(1): 59 - 64. ■

化合物加热到 152℃ 开始熔化,出现胆甾相油丝结构,当加热到在 162℃ 则转变成各向同性态,其胆甾相液晶温度区间为 10℃,明显小于直型双胆固醇基液晶的液晶温度区域的宽度。在冷却过程中 157℃ 时从各向同性转变为胆甾相液晶,其结构也是油丝结构,在 129℃ 则变为结晶。从上面的观察可以发现,弯曲型双胆固醇基液晶化合物的液晶态温度宽度无论在加热还是在冷却过程中均小于直型双胆固醇基液晶,这就说明了直型双胆固醇基液晶由于其分子的对称性好,使其液晶态的温度范围更宽。另外,这 2 种液晶化合物的液晶态快速冷却时可以把液晶态的结构冻结下来保持下来,这为光学显示和信息储存提供了方便。



图 1 直型双胆固醇基液晶化合物液晶态结构 (225℃, 放大 100 倍)

2.2 产物的 DSC 测试

直型双胆固醇基液晶化合物升、降温过程的 DSC 曲线中可看到升温过程中有 2 个吸热峰,其中第一次转变温度为 220℃,第二次转变温度为 236.6℃,分别对应的是从晶体到液晶相的转变和从液晶相到各向同性态的转变。降温过程中在 230.6℃ 出现各向同性相向液晶相的转变,在 175.7℃ 则从液晶相转变为结晶。是弯曲型双胆固醇基液晶化合物升、降温过程的 DSC 曲线在加热过程中液晶的温度范围为 152 ~ 162℃,冷却时形成液晶的温度区间为 156.7 ~ 128.6℃。DSC 测试结果和热台偏光显微镜的观察是完全一致的。

3 结语

以丁二酸单胆固醇酯与对苯二酚和邻苯二酚反

应,分别得到 2 个新的直型和弯曲型的双胆固醇基液晶化合物,该两个液晶化合物在加热过程和冷却过程内呈现胆甾相液晶并且有鲜艳的颜色,由于直型双胆固醇基液晶化合物分子的刚性和对称性更好,其液晶相出现的温度更高,且其液晶态温度范围更宽。它们的液晶态的结构可以通过淬火而冻结下来。作为功能材料可望在液晶显示、光电开关、信息储存等领域得到应用。

参考文献

- [1] Yelamagad C, Nagamani S, Hiremath U, *et al.* Cholesterol-based dimeric liquid crystals: Synthesis and mesomorphic behaviour[J]. *Liquid Crystals*, 2001, 28(7): 1009 - 1015.
- [2] Yelamagad C, Mathews N. Mesogenic unsymmetric dimers containing cholesteryl ester and tolane moieties[J]. *Liquid Crystals*, 2003, 30(9): 1079 - 1087.
- [3] 鞠秀萍, 何林江, 程晓红. 几种胆甾醇酯的合成与表征[J]. *云南大学学报: 自然科学版*, 2007, 29(2): 190 - 193.
- [4] 张子勇, 饶华新, 陈燕琼. 胆甾相液晶的制备及其显色示温混合液晶的配制[J]. *化学世界*, 2006, 47(11): 643 - 647.
- [5] 产启林, 冯喜增, 沈永涛, 等. 含柔性长链的二元胆甾相新型液晶的制备及其性能研究[J]. *液晶与显示*, 2005, 20(5): 361 - 364.
- [6] Tamaoki N, Matsuda H, Takahashi A. Thermal and optical properties of newly synthesized dicholesteryl esters with a phenylene oxide link in the normal and solidified cholesteric phases[J]. *Liquid Crystals*, 2001, 28(1): 1823 - 1829.
- [7] Moriyama M, Song S, Matsuda H, *et al.* Effects of doped dialkylzobenzene on helical pitch of cholesteric liquid crystal with medium molecular weight: utilization for full colour image recording[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(4): 1003 - 1010.
- [8] Tamaki N. Colesteric liquid crystals for color information technology[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(15): 1134 - 1147.
- [9] 高媛媛, 安忠维, 李娟利. 羧酸酯类液晶的合成[J]. *精细化工*, 2004, 21(9): 650 - 654.
- [10] 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.
- [11] 周其凤, 王新久. 液晶高分子[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 230 - 232.
- [12] Hu J, Zhang B, Yao D, *et al.* Cholesteric liquid crystalline thermosets: synthesis, structure and properties of ChLCTs/precursor polymers[J]. 2004, 31(3): 393 - 400. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

为了突出重点报道内容,加强该栏目建设,2008 年本刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件:新材料(纳米材

料、功能材料等);替代能源;微反应工程;生物技术在工业生产中的应用;环保与节能;可再生资源的开发。

如有其他选题,也可以和栏目编辑沟通!有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010 - 64444105 - 839, Email: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)