

一种新型四液晶基元化合物的合成 及其液晶性能

武长城¹, 杨姗姗², 杨学东³

(1. 天津工业大学材料科学与化学工程学院先进材料实验室, 天津 300160;

2. 天津大学化工学院, 天津 300072; 3. 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072)

摘要:合成了一种新型的四液晶基元化合物,其分子中含有 2 个胆固醇基团和 2 个席夫碱基团,这 4 个液晶基元以柔性间隔段相连,使用热台偏光显微镜(POM)和差示扫描量热法(DSC)对该四液晶基元化合物的液晶性能进行了表征,结果表明它在加热过程中较宽的温度范围内(198 ~ 307℃)形成胆甾相液晶。

关键词:胆甾相;液晶;双胆固醇基;席夫碱;四液晶基元

中图分类号:O753.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)10-0041-03

Synthesis and characterization of a new liquid crystalline tetramer

WU Chang-cheng¹, YANG Shan-shan², YANG Xue-dong³

(1. Laboratory of Advanced Materials, School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University,

Tianjin 300160, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A new liquid crystalline tetramer, which contains two cholesterol-based mesogenic units and two Schiff base moieties, and the four moieties which are connected via flexible spacers, are synthesized. Its liquid crystalline properties are also characterized by differential scanning calorimeter (DSC) and polarizing optical microscope coupled with hot stage (POM). The results show it is cholesteric liquid crystal over a wide temperature range (198 - 307℃).

Key words: cholesteric; liquid crystal; dicholesteryl; Schiff base; tetramer

胆固醇基液晶具有旋光性、圆二色性、选择性光反射和生物相容性等一系列优点^[1-4]。近 10 年来胆固醇基的液晶齐聚物是液晶研究活跃的领域之一,如胆固醇基与偶氮苯、希夫碱、联苯、联苯酯或苯基环己基等液晶基元通过柔性间隔段连接所形成双液晶基元化合物或三液晶基元化合物引起了极大的兴趣^[5-10]。目前含有双胆固醇基元的四液晶基元

化合物尚未见报道,笔者设计合成了一种新的四液晶基元化合物,分子上有 2 个胆固醇基团和 2 个希夫碱液晶基元,并研究了其液晶性能。

1 实验部分

1.1 合成路线

四液晶基元化合物的合成路线见图 1。

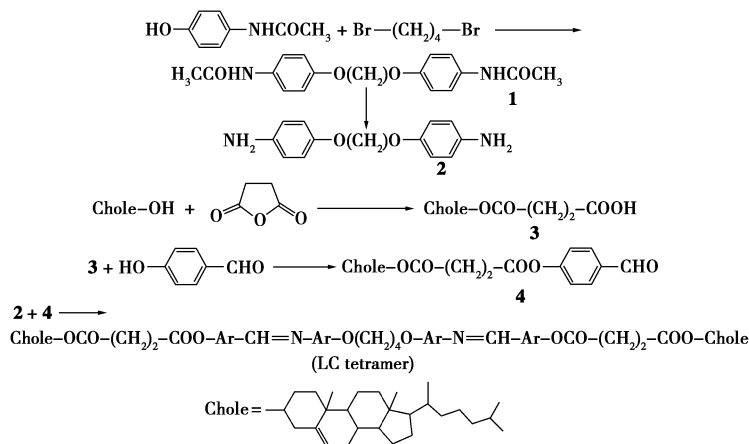


图 1 四液晶基元化合物的合成路线

1.2 试剂与仪器

二氯甲烷(DCM),经氯化钙回流干燥脱水,常压蒸出;胆固醇,生化试剂,天津市英博生化试剂公司;其他试剂为化学纯或分析纯,未经处理直接使用。

Bruker Tensor 307 型红外光谱仪;Bruker 300 MHz 核磁共振仪;Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描量热仪;Olympus BX51 偏光显微镜;Linkam THMS 600 热台。

1.3 反应步骤

1,4-二(4-乙酰氨基苯-1-氧)丁烷(1)的合成参照文献[11]。1,4-二(4-氨基苯-1-氧)丁烷(2)的合成参照文献[11]。丁二酸胆固醇单酯(3)的合成按文献[12]进行。

1.3.1 丁二酸胆固醇单酯对醛基苯酯(4)的合成

1.948 g(4 mmol)丁二酸胆固醇单酯与 0.488 g(4 mmol)对羟基苯甲醛溶于 40 mL 新干燥的 DCM 中,搅拌下加入 0.824 g(4 mmol)二环己基碳二亚胺(DCC)和催化剂量的 4-二甲基氨基吡啶(DMAP),室温下反应 24 h,抽滤析出固体,滤液在减压下蒸干溶剂,用无水乙醇重结晶,室温下真空干燥,得到产物 1.733 g,产率 75%。红外光谱(FT-IR), ν/cm^{-1} : 2 940,1 766,1 736,1 707,1 599,1 310,1 126,979,857,839。核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$), δ :9.99(1H, s),7.90(2H, t),7.26(2H, t),5.37(1H, s),4.65(1H, d),2.90(2H, t),2.73(2H, t),2.35~0.68(43H, broad)。

1.3.2 四液晶化合物(LC tetramer)的合成

0.591 g(1 mmol)丁二酸胆固醇单酯对醛基苯酯

(4)与 0.136 g(0.5 mmol)1,4-二(4-氨基苯-1-氧)丁烷(2)溶于 40 mL 无水乙醇中,加入约 10 mg 对甲苯磺酸催化剂,回流下反应 4 h,冷却后将沉淀过滤,再用无水乙醇洗涤数次,得白色固体粉末 0.58 g,产率为 82%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 3 037,2 945,1 760,1 731,1 576,1 506,1 311,1 133,1 014,978,949,834。 $^1\text{H-NMR}$, δ :8.46(2H, s),7.90(4H, d),7.22(8H, d),6.93(4H, d),5.39(2H, s),4.66(2H, d),4.08(4H, t),2.90(4H, t),2.73(4H, t),2.34(4H, d),2.04~0.68(86H, broad)。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的合成

参照文献[11]对乙酰氨基苯酚和二溴丁烷反应得到 1,4-二(4-乙酰氨基苯-1-氧)丁烷(1),然后在碱性条件下水解得 1,4-二(4-氨基苯-1-氧)丁烷(2)。化合物 1、2 的熔点和红外光谱谱图与文献报道完全一致。丁二酸胆固醇单酯对醛基苯酯(4)由丁二酸胆固醇单酯(3)和对羟基苯甲醛缩合酯化反应得到。两个分子的丁二酸胆固醇单酯对醛基苯酯(4)和一个分子的 1,4-二(4-氨基苯-1-氧)丁烷(2)在酸性条件下缩合就得到由 2 个胆固醇基和 2 个席夫碱基团通过柔性间隔段连接而成的四液晶基元化合物,化合物 4 和四液晶基元化合物的化学结构经红外光谱和核磁共振氢谱分子证明是正确的。

(上接第 42 页)

反应温度 60℃,最适反应 pH 为 5.0;在 60℃ 以下及 pH=3~6 均能保持稳定。甲醇、乙醇、正丁醇、丙酮和乙酸乙酯等有机溶剂对胞内 β -葡萄糖苷酶有很好的激活作用。该类 β -葡萄糖苷酶在合成工业中将有很好的前景。

参考文献

- [1] Chaudhuri B K, Sahai V. Production of cellulase using a mutant strain of *Trichoderma reesei* growing on lactose in batch culture[J]. Appl Microbiol Technol, 1993, 39: 194-196.
- [2] Yan T R, Liao J C. Synthesis of alkyl β -glucosides from cellobiose with *Aspergillus niger* β -glucosidase II [J]. Biotechnology Letters, 1998, 20(7): 653-657.
- [3] 邹辉,黎锡流,罗明姬.低聚龙胆糖的酶法生产技术[J].中国食品添加剂, 2004(3): 97-101.
- [4] Shin H J, Yang J W. Galactooligosaccharide synthesis from lactose by *Penicillium-Funiculosum* cellulase[J]. Biotechnology Letters, 1996, 18(2): 143-144.
- [5] Gueguen Y, Chemardin P, Janbon G, et al. A very efficient β -glucosidase catalyst for the hydrolysis of flavor precursors of wines and fruit juices[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44: 2336-2340.
- [6] Decker C H, Visser J, Schreier P. β -Glucosidases from five black *Aspergillus* species: Study of their physico-chemical and biocatalytic properties[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(10): 4929-4936.
- [7] 赵林果,周潭澈,孟鹏. β -葡萄糖苷酶产生菌的筛选及其所产纤维素酶系组成分析[J].工业微生物, 2007, 37(5): 47-50.
- [8] 陈向东,藤尾雄策.日本根霉 IFO5318 胞外 β -葡萄糖苷酶的纯化及部分特性[J].微生物学报, 1997, 37(5): 368-373.
- [9] Bardford M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding [J]. Anal Biochem, 1976, 72(1/2): 248-254.
- [10] 汪家政.蛋白质技术手册[M].北京:科学技术出版社, 2002: 77-110.
- [11] 周晓云.酶学原理与酶工程[M].北京:中国轻工业出版社, 2005: 57-82.
- [12] Zaks A, Klibanov A M. Enzymatic catalysis in organic media at 100℃ [J]. Science, 1984, 224(4654): 1249-1251.
- [13] Takashi W, Toshie S, et al. Purification and properties of *Aspergillus niger* β -glucosidase[J]. Eue J Biochem, 1992, 209: 651-659. ■

2.2 四液晶基元化合物的液晶性能

首先用热台偏光显微镜(POM)对四液晶化合物样品进行了观察,当加热到198℃开始熔化,出现典型的胆甾相 Grandjean 织构,图2(a)是在225℃时产物的偏光显微镜照片,当加热到在250℃则转变成图2(b)的指纹织构,螺距大约为10 μm。继续加热到307℃,则由胆甾相向各向同性相转变,同时还会发生样品的热分解。四液晶化合物的液晶温度范围是比较宽的。很多胆固醇基液晶化合物胆甾相在可见光的照射下能够反射出鲜艳的颜色,此时胆甾相结构的螺距与可见光的波长处于同一数量级,大约为几百纳米,但本文合成四液晶化合物胆甾相螺距远大于此,所以不能反射出鲜艳的颜色。

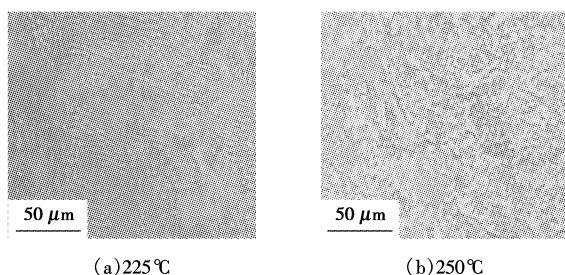


图2 四液晶基元化合物的偏光显微镜照片

从示差扫描量热法(DSC)分析结果来看,在197℃有一个尖锐的吸热峰,它代表的是从结晶到液晶相的转变;继续加热到308℃有一个较宽的吸热峰,是从液晶态到各向同性态转变;再进一步加热,样品则有明显的分解。综合以上分析结果可以说明该四液晶化合物在198~307℃温度范围内为胆甾相液晶。

3 结语

合成了一种新型的分子内含有2个胆固醇基和

2个席夫碱基团的四液晶基元化合物,并用热台偏光显微镜观察和示差扫描量热法对其液晶性能进行了表征。该四液晶化合物在198~307℃温度范围内为胆甾相液晶。

参考文献

- [1] 周其凤,王新久.液晶高分子[M].北京:科学出版社,1999:230-232.
- [2] 王良御,廖松生.液晶化学[M].北京:科学出版社,1988:22-26.
- [3] 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.
- [4] Tamaki N. Cholesteric liquid crystals for color information technology[J]. Advanced Materials, 2001, 13(15):1134-1147.
- [5] Yelamaggad C, Nagamani S, Hiremath U, et al. Cholesterol-based dimeric liquid crystals: Synthesis and mesomorphic behaviour[J]. Liquid Crystals, 2001, 28(7):1009-1015.
- [6] Wu C. Synthesis and liquid crystalline properties of a series of cholesterol-based dimesogenic compound[J]. Liquid Crystals, 2007, 34(3):283-288.
- [7] Yu H, Huang Z, Yin B, et al. Chiral dimesogenic compounds having cholesterol and 4-(trans-4-n-hexylcyclohexyl) benzoic acid moieties[J]. Materials Letters, 2008, 62(17/18):3284-3287.
- [8] 张春波,黄哲钢,丛志奇,等.含胆甾烯基结构的手性二介晶结构液晶化合物[J].液晶与显示,2005,20(5):375-383.
- [9] Imrie C T, Henderson P A. Liquid crystal dimmers and higher oligomers: between monomers and polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 32(16):2096-2124.
- [10] Yelamaggad C, Shanker G, Hiremath U, et al. Cholesterol-based liquid crystal dimmers: An overview[J]. Journal of Materials Chemistry, Liquid Crystals, 2008, 18(25):2927-2949.
- [11] Henderson P A, Niemeyer O, Imrie C T. Methylene-linked liquid crystal dimers[J]. Liquid Crystals, 2001, 28(3):463-472.
- [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. ■

俄铝联合公司与利比亚签订谅解备忘录发展能源冶金综合设施

日前全球最大的铝及氧化铝生产商俄罗斯铝业联合公司(俄铝联合公司)宣布已与利比亚国家 Economic and Social Development Fund (ESDF) 签订谅解备忘录,以成立合资公司,在利比亚发展能源冶金综合设施。计划包括设立年产量达600 000 t的铝冶炼厂及一座1 500 MW的天然气发电站。

双方同意成立合资公司,由俄铝联合公司持有60%股本权益,而利比亚一方则持有40%股本权益。根据一项不少于30年的合约,综合设施所需的天然气将由利比亚国家石油公司(National Oil Company of Libya)(NOC)供应。

该谅解备忘录包括就建议兴建的综合设施的技术、经济及财务数据进行初步可行性研究。倘若研究结果满意,双方将计划签订最终协议,于2009年成立合资公司,并于2010年开始兴建天然气发电站及铝冶炼厂。初步可行性研究将有助决定项目将使用的技术——RA-300或RA-400

电解槽(两者皆由俄铝联合公司的工程及技术中心开发)。

俄铝联合公司首席执行官亚历山大布雷金(Alexander Bulygin)表示:“签订谅解备忘录标志着我们另一重要里程碑,透过推行公司策略在重点地区设立能源冶金综合设施,加强公司在全球市场的地位及竞争力。这将是利比亚首间铝冶炼厂,将对推行该国大型经济发展计划有着重大贡献,也为利比亚规划的基建项目奠定稳固基础,其出口将有助该国与全球经济接轨”。

ESDF的Director General, Hamed Houderi表示:“我们对与业界龙头企业俄铝联合公司签订谅解备忘录感到高兴,相信此项目将促使利比亚整体经济达到多元化发展,并发展具庞大潜力的新兴市场,以进一步发展下游业务”。

利比亚综合设施所生产的铝将供应当地及欧洲客户。(梁丽明)