

一种新的双液晶基元化合物的合成与表征

武长城

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

摘要: 合成了一种新的胆固醇酯基双液晶基元化合物, 另一端液晶基元为 4-苯甲酸(4'-甲氧基苯基)酯基, 2 个液晶基元通过丁二酸酯键相连。该双液晶基元化合物在加热和冷却过程中都在较宽的温度范围内出现胆甾相液晶, 并随着温度的变化呈现鲜艳的颜色变化(170~227℃或 222~87℃)。这种液晶化合物可能在液晶显示、铁电性或反铁电性液晶器件上有一定的应用前景。

关键词: 双液晶基元化合物; 胆甾相液晶; 合成

中图分类号: O753.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0040-02

Synthesis and characterization of a new dimesogenic compound

WU Chang-cheng

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

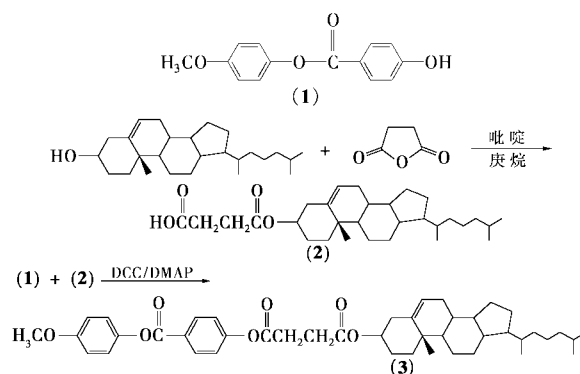
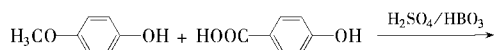
Abstract: A novel dimesogenic compound with cholesterol and 4-benzoate (4'-methoxyphenyl) ester was synthesized. The two mesogenic moieties were linked by succinate group. The chemical structure and liquid crystal properties of this new compound were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, hot-stage coupled polarizing microscopy and DSC. The results showed that this new compound was cholesteric liquid crystal over a wide range both in heating and cooling processes. It shows different bright colors with a temperature change from 170℃ to 227℃ or from 222℃ to 87℃. This compound has potential applications in liquid crystal exhibit and other devices.

Key words: dimesogenic compound; cholesteric liquid crystal; synthesis

随着对液晶材料性能要求的提高, 液晶化合物中心骨架结构和柔性间隔段的改变也越来越重要^[1]。而由 2 种相同的或不同的液晶基元通过柔性间隔段连接起来所形成的双液晶基元化合物已引起人们广泛的兴趣, 该液晶化合物不仅可作为液晶高分子的模型化合物, 而且其本身也能呈现一些有趣的液晶性质^[2-3], 尤其是具有手性中心的胆固醇酯基与芳香族液晶基元相连接的双液晶基元化合物具有很好的热稳定性、宽的液晶化温度范围、鲜艳的色彩变化, 而且还可能具有铁电和反铁电液晶性质^[4]。因此这类液晶化合物将在液晶显示和其他液晶器件具有重要的应用前景。基于此笔者合成了一种新的双液晶基元化合物, 并对该目标产物的化学结构和基本的液晶性质进行了表征。

1 实验部分

1.1 合成路线



1.2 主要试剂与仪器

四氢呋喃(THF)经金属钠脱水, 回流至二苯甲酮呈蓝色, 常压蒸出。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, 溴化钾压片; Bruker 300 MHz 核磁共振仪, 四甲基硅烷为内标, 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℃/min; Olympus BH-7 偏光显微镜, Linkam 热台, 升温和降温速率为 1℃/min。

收稿日期: 2005-07-07

基金项目: 天津市高等学校科学研究基金资助(20040102)

作者简介: 武长城(1965-), 男, 博士, 副教授, 主要从事液晶材料和高分子材料的研究, 022-24528358, ccwu@tjpu.edu.cn。

1.3 反应步骤

1.3.1 丁二酸单胆固醇酯(1)的合成

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 200 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%。红外光谱 (IR), ν/cm^{-1} : 2 942, 1 730, 1 710, 1 378, 1 317, 1 180, 1 001。核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$), 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)。

1.3.2 4-羟基苯甲酸(4'-甲氧基苯基)酯(2)的合成^[5]

0.15 mol 对羟基苯甲醚和 0.15 mol 对羟基苯甲酸加入到 500 mL 甲苯中, 在加入 1.5 g 浓硫酸和 0.31 g 硼酸, 反应混合物加热并分水 21 h 后, 溶剂在减压下蒸出, 固体用乙醚/石油醚 (30 ~ 60°C) (体积比 1:1) 洗涤 2 次, 然后用乙腈重结晶, 得产品 18.3 g, 收率为 75%, 熔点 191 ~ 192°C, 文献值 190 ~ 191°C。IR, ν/cm^{-1} : 3 388, 1 708, 1 509, 1 186, 858。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 3.80(3H, s), 6.95(4H, 2d), 7.25(2H, 2d), 8.05(2H, 2d), 9.25(1H, m)。

1.3.3 目标产物(3)的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入化合物(1) 1.947 g (4 mmol), 化合物(2) 0.974 g (4 mmol), 导入干燥的 THF 40 mL, 搅拌溶解, 在加入二环己基碳二亚胺 (DCC) 0.825 g (4 mmol) 和 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 50 mg, 回流下反应 12 h, 滤去沉淀, 溶剂蒸干, 固体用二氯甲烷溶解, 1 mol/L 盐酸洗涤 2 次, 饱和 Na_2CO_3 洗涤 1 次, 水洗 2 次, 饱和 NaCl 洗涤 2 次, 无水 MgSO_4 干燥, 除去溶剂, 将产品经硅胶色谱柱层析分离 (淋洗剂为石油醚/乙酸乙酯, 体积比为 4:1), 蒸干溶剂后得到产品 1.26 g, 收率为 45%。

2 结果与讨论

2.1 产物的红外分析

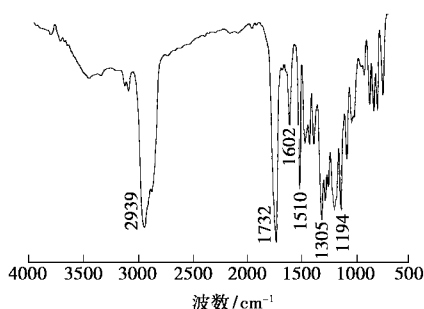


图 1 产物(3)的红外光谱图

从产物的红外光谱图(图 1)中可以看到, 2 939 cm^{-1} 是化合物(3)中亚甲基的振动峰, 1 732 cm^{-1} 是羰基的吸收峰, 1 602 cm^{-1} 和 1 510 cm^{-1} 的吸收是苯环上双键的红外吸收, 1 305 cm^{-1} 是酯基的伸缩振动峰, 1 194 cm^{-1} 的吸收代表了和苯环相连的甲氧基的伸缩振动峰。

2.2 产物的核磁共振氢谱分析

采用 $^1\text{H-NMR}$ 对所得产物的化学结构进行表征, 所得 $^1\text{H-NMR}$ 图谱如图 2 所示。2 个苯环上 8 个氢的化学位移分别出现在 8.25、7.28、7.15 和 6.97, 都是双重峰, 苯环上的甲氧基 3 个氢化学位移是单峰, 出现在 3.83。与羰基相连的 2 个亚甲基 ($-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 的化学位移都是 3 重峰, 分别出现在 2.92 和 2.78, 根据氢谱的积分面积它们是 4 个氢。在其他化学位移出现的是胆固醇基团的氢, 其积分的和是 45 个氢。

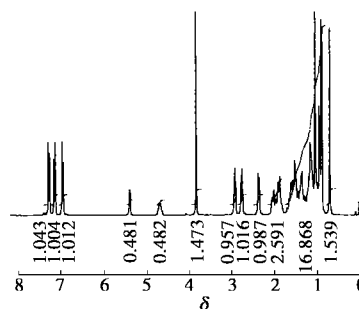


图 2 产物(3)的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

2.3 产物的液晶相观察和偏光显微镜测试

当将样品加热和冷却时, 在不同的角度均能观察到鲜艳的颜色变化, 在加热时, 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, 这种现象是胆甾相液晶所特有的, 这是因为随着温度的变化, 胆甾相结构的螺距不同, 其反射光的波长就不同, 因此它可以呈现鲜艳的颜色变化^[6]。用热台偏光显微镜来观察, 在 170°C 出现典型的胆甾相油丝织沟, 图 3 是在 174.5°C 时产物的偏光显微镜照片, 当加热到 223°C 完全转变为消光, 说明样品在 170 ~ 223°C 内是胆甾相液晶, 在冷却

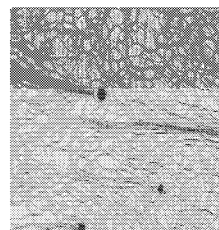


图 3 产物(3)的偏光显微镜照片(174.5°C)
(下转第 43 页)

质量浓度为 500 mg/L。

1.2 实验方法

1.2.1 乳液液膜的制备

在自制的制乳器中,加入一定量的 L-113A、流动载体 TBP 与膜溶剂白煤油,然后按油内比 $R_{oi} = 2:1$ (体积比)的比例,加入内水相氢氧化钠溶液,在 3 500 r/min 的搅拌速度下搅拌 15 min,制成乳白色的油包水型(W/O型)乳状液。

1.2.2 提取分离

在自制的提取分离器中,加入一定量的模拟废水料液,用氢氧化钠水溶液或硫酸水溶液调节料液到一定 pH 值,然后按乳水体积比 $R_{ew} = 1:10$ 的比例,加入上述制备的 W/O 型乳状液,在 250 r/min 的慢速搅拌下,使 W/O 型乳状液分散于外水相料液中,形成 W/O/W 型双重乳状液膜进行分离富集实验。提取分离过程中注意保持搅拌转速恒定,每隔一定时间取样测定该时刻 t 时的提取率 $E_t = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$,实验中取刚开始接触分离的时刻为 $t = 0$,上式中 C_0 和 C_t 分别为提取分离开始 $t = 0$ 时和进行到一定时刻时的料液中 PABA 的摩尔浓度。

1.2.3 分析方法

提取分离后的料液中 PABA 的浓度 c_t 采用紫外分光光度法分析,在 266 nm 处测定其吸光度,通过

标准曲线查出 PABA 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 外水相 pH 值对提取分离的影响

为了考察外水相 pH 值对 PABA 提取率的影响,固定其他影响因素,改变外相 pH 值看其对 PABA 提取富集效果的影响,实验结果如图 1 所示。从图 1 可看出外水相的 pH 值对 PABA 的迁移速率与提取率都有明显的影响。鉴于对 PABA 迁移速率和提取率的综合考虑,后续实验的外水相 pH 值均为 3.0。

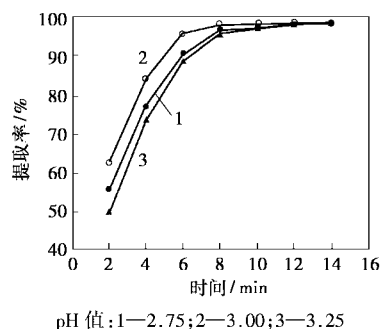


图 1 外水相 pH 值对提取率的影响

2.2 表面活性剂浓度对提取率的影响

固定其他影响因素,改变表面活性剂 L-113A 在膜相中的质量百分比,考查其对 PABA 提取分离效果的影响,实验结果如图 2 所示。当 L-113A 的

和热台偏光显微镜的观察是一致的。

3 结语

合成了一种新的双液晶基元化合物,其一端为胆固醇酯基,另一端为 4-苯甲酸(4'-甲氧基苯基)酯基,两者通过丁二酸酯键相连。并对产物的化学结构和液晶性能进行了表征,该双液晶基元化合物在加热和冷却过程中都出现胆甾相液晶,并随着温度的变化呈现鲜艳的颜色变化(170 ~ 227℃或 222 ~ 87℃),这种液晶化合物可能在液晶显示、铁电性或反铁电性液晶器件上有一定的应用前景。

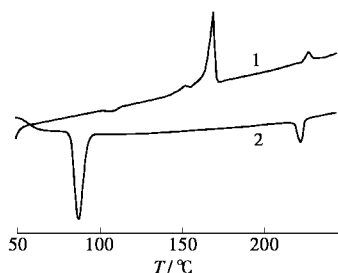
参考文献

- [1] 高媛媛,安忠维,李娟利.[J].精细化工,2004,21(9):650-654.
- [2] Yelamaggad C, Nagamani S, Hiremath U, et al. [J]. Liquid Crystals, 2001, 28(7):1009-1015.
- [3] Yelamaggad C, Mathews N. [J]. Liquid Crystals, 2003, 30(9):1079-1087.
- [4] 范星河,周其凤.[J].化学进展,2001,134:251-256.
- [5] van Meter J, Klanderman B. [J]. Mol Cryst Liq Cryst, 1973, 22:285-297.
- [6] Zhang B, Jia Y, Hu J, et al. [J]. Liquid Crystals, 2004, 31(3):387-392. ■

(上接第 41 页)

过程中 222℃ 时从各向同性转变为胆甾相液晶,其结构也是油丝织沟,在 88℃ 则变为结晶。

2.4 产物的差示扫描量热测试



1—升温;2—降温

图 4 升、降温过程产物(3)的 DSC 曲线

对丁二酸单胆固醇酯进行了差示扫描量热法(DSC)测试。从图 4 可以看到样品在升温过程中第一次转变温度为 169℃,第二次转变温度为 227℃,它们分别对应的是从固态倒液晶相的转变和从液晶相到各向同性态的转变降温。在降温过程中在 222℃ 出现液晶相,在 87℃ 从液晶相转变为结晶,这