

新型硅碳烷液晶树状物的合成与表征 ——端基含 12 个己氧基偶氮苯介晶基元

唐新德^{1,2} 张其震¹ 周其凤³

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 山东交通学院新材料研究所, 山东 济南 250023;
3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要:以基于季戊四醇-四烯丙基醚的硅氢化产物 PCSi-1G-Cl 为脚手架, 4-己氧基-4'-羟己氧基偶氮苯(M-C6)为介晶基元, 合成了季戊四醇为核、端基含 12 个己氧基偶氮苯的新型硅碳烷液晶树状物 PCSi-1G-C6。利用元素分析、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、偏光显微镜(POM)和差示扫描量热(DSC)进行了表征。PCSi-1G-C6 与 M-C6 同为相列相, 树状物相态由介晶基元相态决定。PCSi-1G-C6 的熔点比 M-C6 低 50℃, 清亮点比 M-C6 低 16℃, 液晶态温区比 M-C6 宽 34℃。

关键词:硅碳烷液晶树状物; 季戊四醇; 己氧基偶氮苯; 介晶基元

中图分类号: O634.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)05-0031-03

Synthesis and characterization of a novel carbosilane liquid crystalline dendrimer containing 12 hexaoxyazobenzene mesogens on periphery

TANG Xin-de^{1,2}, ZHANG Qi-zhen², ZHOU Qi-feng³

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

2. Institute of New Materials, Shandong Jiaotong Institute, Jinan 250023, China;

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

Abstract: A terminal Si-Cl functional carbosilane PCSi-1G-Cl based on pentaerythritol was used as dendritic scaffold and was subsequently functionalized with 4-[4-(6-hydroxyhexyloxy) phenylazo] hexaoxybenzene (M-C6) as mesogenic groups. A novel carbosilane liquid crystalline dendrimer PCSi-1G-C6 containing 12 hexaoxyazobenzene mesogens on the periphery was prepared. Characterized by the elemental analysis, FT-IR, ¹H NMR, polarizing optical micrograph and DSC, PCSi-1G-C6, similar to M-C6, is nematic liquid crystal, which shows that the mesogenic state depends on that of mesogenic units. The melting point of PCSi-1G-C6 is 50℃ lower than that of M-C6. The clearing point of PCSi-1G-C6 is 16℃ lower than that of M-C6. The mesophase region of PCSi-1G-C6 is 34℃ wider than that of M-C6.

Key words: carbosilane liquid crystalline dendrimer; pentaerythritol; hexaoxyazobenzene; mesogenic unit

树状化合物具有规整精致的结构, 其拓扑形状、体积、分子质量和功能性端基可在分子水平上精确控制^[1]。当前树形化合物的研究前沿已转入功能树状物的研究, 对树状化合物进一步功能化导致大量新材料的出现, 液晶树状化合物就是其中的代表^[2]。液晶树状化合物通常以含功能基的树状化合物为脚手架、液晶基元为末端基团进行构筑。由于硅碳烷树状化合物具有良好的化学和热稳定性及潜在的应用, 因此非常适合功能树状化合物的构筑, 已成功地应用于硅碳烷液晶树状化合物的合成^[3]。传统硅碳烷液晶树状化合物的合成通常以四氯化硅为核心分子, 最近笔者首次合成了以季戊四醇为核心分子的

树状化合物 PCSi-1G-Cl^[4], 以该化合物为脚手架、己氧基偶氮苯为液晶基元, 又成功地合成了一种新型硅碳烷液晶树状化合物 PCSi-1G-C6。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

对硝基苯酚、亚硝酸钠、碳酸钠、氢氧化钠、己二醇、浓盐酸、锡粒、氯铂酸、季戊四醇、甲苯、石油醚和乙酸乙酯, 均为分析纯; 三氯硅烷、溴丙烯、氢溴酸, 均为化学纯, 使用前重蒸; 丙酮、乙醚、四氢呋喃、吡啶, 均为分析纯, 使用前进一步除水; Karstedt 催化剂使用前制备。

收稿日期: 2004-02-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29874020, 59573049)

作者简介: 唐新德(1968-), 男, 博士, 工程师, 主要从事功能材料研究; 张其震(1937-), 男, 大学, 教授, 主要从事液晶高分子和树状大分子的研究, 通讯联系人, 0531-8378634, qzhang@sdu.edu.cn。

元素分析仪, Perkin-Elmer 240C 型; 核磁共振仪, Jeol FX-90Q 型; 红外光谱仪, Nicolet FT-IR 5DX; 偏光显微镜, 新天 XP1D 型, 配 metter FP-2 热台; 差示扫描量热分析仪, DSC Q100 型, 升降温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 液晶基元的合成

4-己氧基硝基苯的合成: 参照文献[5]制备, 得淡黄色油状透明液体, 产率 35%。红外光谱(IR) (KBr, cm^{-1}): ν 2 934(CH_2), 1 593 (Ph-H), 1 341 (N=O), 1 263 (C-O), 845 (C=N)。 ^1H 核磁共振(NMR) (CDCl_3): δ 8.16(d, $J = 9\text{ Hz}$, 2H), 6.91(d, $J = 9\text{ Hz}$, 2H), 3.98(t, $J = 6\text{ Hz}$, 2H), 1.79 ~ 1.19(m, 8H), 0.83(t, $J = 6\text{ Hz}$, 3H)。

4-己氧基苯胺的合成: 参照文献[5]制备, 得黄色油状液体, 产率 70%。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.61(d, $J = 5\text{ Hz}$, 4H), 3.80(t, $J = 6\text{ Hz}$, 2H), 3.22(s, 2H), 1.79 ~ 1.14(m, 8H), 0.81(t, $J = 6\text{ Hz}$, 3H)。

4-己氧基-4'-羟基偶氮苯的合成: 参照文献[5]制备, 得黄色固体, 产率 45%。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.92(m, 4H), 6.87(m, 4H), 4.50(m, 1H), 4.04(t, $J = 6\text{ Hz}$, 2H), 1.40(m, 8H), 0.89(t, $J = 6\text{ Hz}$, 3H)。

4-己氧基-4'-羟己氧基偶氮苯(M-C6)的合成: 参照文献[5]制备, 得黄色固体, 产率 30%。IR (KBr, cm^{-1}): ν 3 306(OH), 2 936(CH_2), 1 580(CH), 1 474(N=N), 1 244(C-O), 844(C-N); ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.82(d, $J = 9\text{ Hz}$, 4H), 6.94(d, $J = 9\text{ Hz}$, 4H), 3.92(t, $J = 6\text{ Hz}$, 4H), 3.60(t, $J = 6\text{ Hz}$, 2H), 1.75 ~ 1.19(m, 16H), 0.85(t, $J = 6\text{ Hz}$, 3H)。

1.3 硅碳烷液晶树状物 PCSi-1G-C6 的合成

合成步骤见图 1。

季戊四醇四烯丙基醚的合成: 参照文献[4]制备, 得淡黄色透明液体, 产率 63%。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.03 ~ 5.67(m, 4H), 5.30 ~ 5.06(m, 8H), 3.94(d, $J = 6\text{ Hz}$, 8H), 3.46(s, 8H); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 134.71, 136.25, 71.98, 70.00, 44.99。

硅碳烷液晶树状物 PCSi-1G-C6 的合成: 50 mL

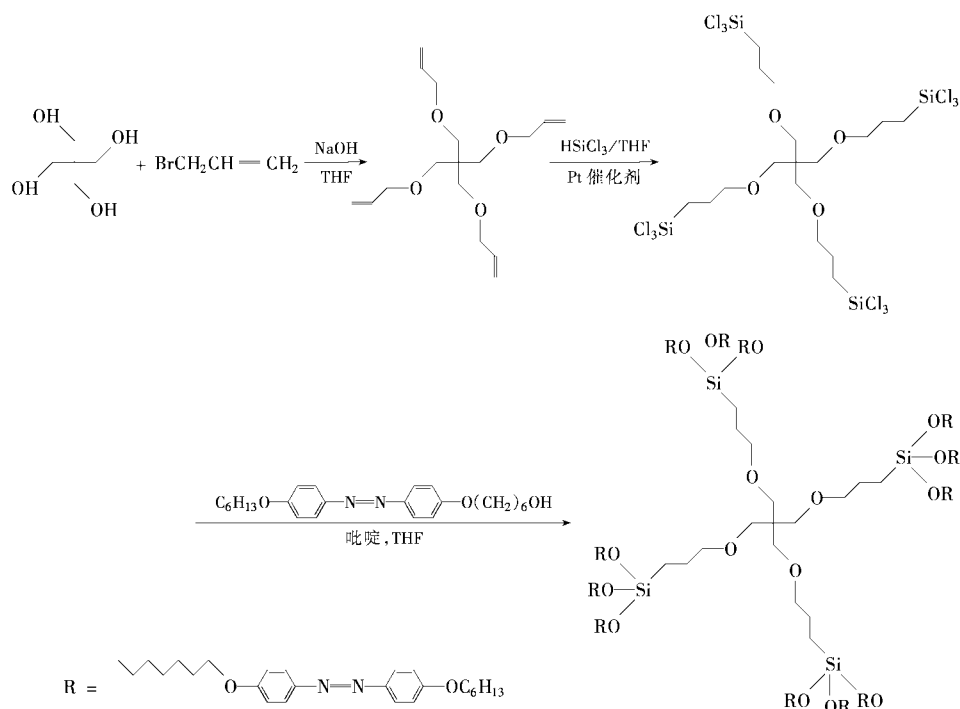


图 1 硅碳烷液晶树状物的合成

圆底烧瓶配电磁搅拌、Y形管、氮气导管、球形冷凝管和干燥管。通氮气 20 min 后, 加入 4.2 g (14 mmol) 季戊四醇四烯丙基醚、25 mL 精制四氢呋喃(THF)、5 滴 Karstedt 催化剂和 8.5 mL (85 mmol, 过量 50%) 三氯硅烷。反应引发后, 室温反应 0.5 h, 油浴控温 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 4 h。氮气保护下, 减压蒸除溶剂和过量硅氯仿, 得无色透明液体 11.8 g, 收率近 100%。加入精制 20 mL THF, 密闭保存备用。

在配有电磁搅拌、Y形管、氮气导管、球形冷凝管和干燥管的 50 mL 锥形瓶中加入 0.48 g (1.20 mmol) 液晶基元、10 mL 精制的 THF 和 1.0 g 精制吡啶, 搅拌得红色溶液。在干燥环境中用移液管吸取含有树状大分子 PCSi-1G-Cl 0.084 g (0.10 mmol) 的 THF 溶液, 注入反应体系, 立即有沉淀产生。油浴控温, 搅拌回流 12 h。过滤, 用少量 THF 洗涤沉淀, 合并滤液。向滤液中加入大量蒸馏水, 有橙黄色沉淀生成。盐析, 过滤, 洗涤, 干燥, 得粗品 0.40 g。以体积比为 1:4 的石油醚(沸程 $60\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$) 和乙酸乙酯混合液为洗涤剂, 柱层析纯化, 得到橙黄色晶体 0.24 g, 收率 46%。IR (KBr, cm^{-1}): ν 2 934 (CH_2), 1 582 (CH), 1 470 (N=N), 1 248 (C-O), 840 (C-N); ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.83(d, $J = 9\text{ Hz}$, 48H), 6.95(d, $J = 9\text{ Hz}$, 48H), 3.94(t, $J = 6\text{ Hz}$, 48H), 3.59(t, $J = 6\text{ Hz}$, 24H), 3.35(t, $J = 6\text{ Hz}$, 16H), 1.67 ~ 1.31(m, 200H), 0.84(m, 44H); 元素分析 ($\text{C}_{305}\text{H}_{428}\text{N}_{24}\text{O}_{40}\text{Si}_4$):

C 70.52%, H 8.13%, N 6.35% (计算值: C 70.71%, H 8.27%, N 6.49%)。

2 结果与讨论

2.1 液晶树状物的合成

从红外光谱图中可以看出,液晶基元 M-C6 在 3604 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰—OH 特征峰,而液晶树状物 PCSi-1G-C6 在该处无吸收峰,说明在液晶基元 M-C6 与树状物脚手架 PCSi-1G-Cl 反应过程中,所有的—OH 均被功能化;同时在液晶树状物的红外光谱中, $1140\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 之间谱带明显变宽,说明 Si—O 键的形成;从元素分析数据看,C、H 含量与计算值相符。因此可判断目标产物的结构与预期的一致。

2.2 树状物的液晶性

2.2.1 树状物的热台偏光显微镜(POM)观察

室温下树状物 PCSi-1G-C6 为橙黄色固体。制片于偏光显微镜下观察,83℃ 样品有流动性,107℃ 达清亮点。继续升温至 150℃ 后,缓慢降温观察。97℃ 以下,视野中出现典型的向列相织构:球粒织构、纹影织构和反向壁织构(图 2),有些纹影的刷子交汇在一起形成封闭圆环状。降温至 57℃ 以下,样品结晶。

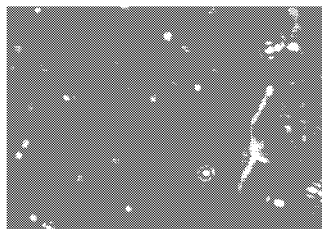


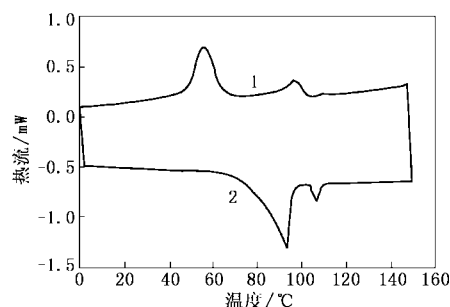
图 2 偏光显微镜下液晶树状物的织构 (放大 250 倍)

2.2.2 树状物的 DSC 曲线

图 3 树状物为液晶树状物的 DSC 曲线。加热时双峰分别为熔点峰(93℃)和各向同性峰(107℃),冷却时也出现双峰:各向同性峰(97℃)和结晶峰(57℃)。液晶树状物的清亮焓为 4.5 J/g (23.3 kJ/mol),因含有 12 个介晶基元,故其清亮焓相当于 1.94 kJ/mol 介晶基元。与小分子及高分子液晶 n-i (向列相—各向同性相)相变清亮焓的常规数值 $1.3\sim 3.6\text{ kJ/mol}$ 很相近,DSC 的清亮焓数据支持树状物为相列相。

综合 POM 和 DSC 结果,确认该树状物为向列相

液晶,其液晶相行为 K93N107I97N57K。



1—第一次降温曲线;2—第二次升温曲线

图 3 液晶树状物的 DSC 曲线

液晶基元 M-C6 的液晶态为单轴向列相,其液晶相行为 K116I113N107K^[5]。比较树状物与液晶基元的相行为可看出,树状物的相态由液晶基元的相态决定,均为相列相,但相变温度不同:树状物的熔点比液晶基元降低了 50℃,清亮点比液晶基元降低了 16℃,液晶态温区比液晶基元增加了 44℃。

3 结论

以季戊四醇为核心,以 4-己氧基偶氮苯介晶基元为功能性端基,合成了外围含 12 个液晶基元的新液晶树状物。通过优化路线、严格合成条件、柱层析纯化和表征产物结构等手段,力求减少树状物的缺陷、提高其规整度。

通过偏光显微镜观察和 DSC 扫描等手段,确认树状物的液晶相为向列相。一般液晶化合物的经典结构模型为刚性棒状,而液晶树状物的分子模型为球型,尽管其分子模型完全脱离了经典模式,但仍然显示出优良的液晶性。同时与小分子液晶相比,液晶树状物具有独特的优势:液晶树状物较低的熔体黏度使其具有良好的成膜性,易于加工成型;液晶树状物分子外围具有很高的液晶基元密度,使其有用作大容量信息光贮存介质的潜力。

参考文献

- [1] Grayson S M, Frechet J M J. [J]. Chem Rev, 2001, 101: 3819 - 3867.
- [2] 张其震, 殷晓颖, 王大庆, 等. [J]. 化学学报, 2003, 61(4): 619 - 624.
- [3] Ponomarenko S A, Boiko N I, Shibaev V P, et al. [J]. Macromolecules, 2000, 33: 5549 - 5558.
- [4] 唐新德, 张其震, 侯昭升, 等. [J]. 有机化学, 2004, 24(1): 103 - 106.
- [5] 唐新德, 张其震, 周其凤. [J]. 有机化学, 2003, 23(1): 100 - 103. ■