

文章编号:1007-2780(2017)06-0424-09

盘状苯并菲丙烯酸酯中间体的合成与 液晶相行为研究

慕 斌,陈科扬,谌东中*

(南京大学 化学化工学院 生命化学协同创新中心

高分子科学与工程系及高性能高分子材料与技术教育部重点实验室,江苏 南京 210023)

摘要:本文主要报道了一系列不对称取代的苯并菲丙烯酸酯类盘状液晶中间体化合物的合成及其液晶相行为研究。首先,从单羟基苯并菲类衍生物出发,针对不同长度烷基间隔基体系的反应活性差异,采用不同方法引入可聚合丙烯酸酯基官能团,对亚甲基间隔基数目从 0 到 10 的苯并菲丙烯酸酯进行全系列合成,并通过核磁共振波谱(NMR)和质谱(MS)对合成目标产物进行化学结构确认。通过差示扫描量热法(DSC)、偏光显微镜(POM)和小角/广角 X 射线散射(SAXS/WAXS)表征并分析该系列盘状苯并菲丙烯酸酯中间体的液晶相行为及组装的柱状有序结构。结果表明,大多数己氧基苯并菲类丙烯酸酯中间体只形成结晶;而丁氧基苯并菲类中间体则大都能呈现单向或双向互变型热致六方柱状液晶相,以及一类典型的具有三维(3D)位置有序的六方柱状塑晶相。该类不对称取代的苯并菲丙烯酸酯盘状液晶相态结构与相行为关系的阐明,将对(甲基)丙烯酸酯类可聚合功能性单体的设计合成以及加深对聚合制得侧链盘状液晶聚合物的多级有序相结构的认识和理解具有重要意义。

关键词:盘状液晶;苯并菲;丙烯酸酯;柱状塑晶相;六方柱状相

中图分类号:TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173206.0424

Synthesis and liquid crystalline phase behavior investigation of triphenylene acrylate intermediates

MU Bin, CHEN Ke-yang, CHEN Dong-zhong*

(Key Laboratory of High Performance Polymer Materials and Technology of
Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Life Sciences,
Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: We present a systematical investigation on the synthesis, molecular characterization and liquid crystalline phase behaviors of a series of triphenylene (TP) acrylate intermediates. Based on different reaction activity of variant length of polymethylene spacer, several synthetic protocols have been successfully employed for introducing an acrylate group to the TP core via polymethylene spacer with the methylene number from 0 to 10. The obtained polymerizable TP acrylate intermediates were con-

收稿日期:2016-12-09;修订日期:2017-01-20.

基金项目:国家自然科学基金(No. 21574062)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 21574062)

* 通信联系人, E-mail:cdz@nju.edu.cn

firmed by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and mass spectrometry (MS). Furthermore, differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy (POM) and small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS/WAXS) were employed to explore the thermotropic liquid crystalline phase behavior and detailed columnar organizations of the series TP intermediates. Most of the TP acrylates with hexyloxy substituents only exhibited crystalline solid phase, while those with butoxy peripheral groups displayed monotropic or enantiotropic hexagonal columnar liquid crystalline mesophases with one example showing three-dimensional (3D) positionally ordered hexagonal columnar plastic phase. Herein the comprehensive synthesis and systematical comparison study on their liquid crystalline phase behaviors of the series discotic TP acrylate intermediates with variant length spacers would be helpful for guiding the design and preparation of other polymerizable functional (meth)acrylate monomers, and also enhance the in-depth understanding of various hierarchical structures of discotic columnar liquid crystalline polymer materials.

Key words: discotic liquid crystal; triphenylene; acrylate; columnar plastic phase; hexagonal columnar mesophase

1 引言

盘状液晶可形成盘状向列相和盘状柱状相两大类主要的盘状液晶相结构。盘状向列相液晶已经成功地实现产业化应用,即作为光学补偿膜增大液晶显示(LCD)的视角范围^[1];盘状柱状相液晶由于其液晶基元间显著的中心芳核 π - π 堆积作用和周边烷基侧链的范德华力作用而易于形成多种柱状自组装结构。柱状相柱内分子紧密堆积排布,载流子可经跳跃实现柱内分子间的迁移从而提供载流子传导的通道,因此可用以构筑新一代低成本的有机半导体光电器件^[2-3]。

近年来,各类有机小分子盘状柱状液晶吸引了极大的研究热情,可望用于有机场效应晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)以及有机光伏太阳能电池(OPV solar cell)等^[4-6]。盘状液晶聚合物的研究却明显有些迟滞,在实现其真正的器件化应用之前,涉及的一些基本问题亟待解决,譬如分子量效应、间隔基长度的影响等。在盘状液晶体系中,苯并菲(Triphenylene)衍生物合成相对容易,且具有良好的热稳定性和化学稳定性,因此,可说是最受关注的一类盘状液晶化合物^[2-3]。近两年,我们主要致力于侧链型盘状苯并菲液晶聚合物的可控合成、液晶相态结构及光电性能的研究^[7-10],首次实现了苯并菲类丙烯酸酯单体的可逆加成-断裂链转移(RAFT)可控聚合,并提出侧链盘状分子的分立短柱堆积(Discrete

Columnar Stack, DCS)模型,很好地解释了源于多级有序组织结构跃变的盘状液晶聚合物分子量效应^[10];进一步基于不同间隔基长度的系列聚合物提出并证明了侧链盘状液晶聚合物的间隔基正耦合效应(Positive Coupling Effect, PCE)理论^[9],完全不同于传统侧链棒状液晶聚合物一直沿用的间隔基去耦合概念^[11],为盘状液晶聚合物的最优化设计及受控合成指明方向。

本文首先对不对称取代的系列苯并菲丙烯酸酯单体的结构特点与液晶相行为进行对比考察研究。主要针对用于合成系列盘状苯并菲液晶聚合物的可聚合前驱体,结合不对称盘状分子合成上面临的一些困难或挑战及其可聚合基团功能化的复杂性,对不同尾链取代苯并菲核及不同间隔基长度修饰并与丙烯酸酯相连以制备可聚合的苯并菲丙烯酸酯中间体的全系列合成、分子结构表征及液晶相行为作对比的研究分析报道。不仅可为其它(甲基)丙烯酸酯类功能性单体的设计合成提供借鉴,其液晶相行为的系统研究与比较分析也将深化对苯并菲类盘状液晶小分子的相结构特点以及其对应聚合物的多级有序组装结构的理解与认识。

2 实验

2.1 实验原料

单羟基苯并菲 HO-TPk 的合成参照我们之前的报道^[7];丙烯酸酐(>95%, TCI);氯甲基氯

磺酸酯(96%, 百灵威); 丙烯酸(99%, 国药集团); 氢化钠(>95%, 国药集团); 四丁基溴化铵(99%, 阿拉丁); 1,2-二溴乙烷(99%, Acros); 1,3-二溴丙烷(>98%, TCI); 1,4-二溴丁烷(99%, Alfa-Aesar); 1,5-二溴戊烷(>98%, TCI); 1,6-二溴己烷(96%, Sigma-Aldrich); 1,7-二溴庚烷(>98%, TCI); 1,8-二溴辛烷(98%, Alfa-Aesar); 1,9-二溴壬烷(>95%, TCI); 1,10-二溴癸烷(97%, Sigma-Aldrich); 三乙胺(99%)和二氯甲烷(A.R.)通过加氢化钙回流干燥, 并蒸馏后使用。

2.2 测试仪器

Bruker DRX 300 型 300 MHz 核磁共振波谱仪, 表征化合物溶液状态的氢谱和碳谱(^1H NMR, ^{13}C NMR); Shimadzu LCMS-2020 电喷雾质谱(ESI-MS), 表征化合物分子量; Mettler Toledo DSC 1 差示扫描量热仪(DSC)和 PM6000 型偏光显微镜(POM), 用于化合物的热分析和观察液晶相态结构; Anton Paar SAXSess mc² 小角/广角 X 射线散射(SAXS/WAXS), 用于液晶化合

物液晶相类型与有序组装结构表征分析。

2.3 盘状苯并菲中间体的合成

盘状苯并菲中间体 Acr-TPk-*m* 的合成见图 1, 名称代号中 Acr 是丙烯酸酯的缩写, TPk 表示丁氧基($k = 4$)或己氧基($k = 6$)取代的苯并菲(TP)芳核, *m* 表示间隔亚甲基的数目。由于 Acr-TP6-*m* 和 Acr-TP4-*m* 的合成方案基本相同, 以下制备过程仅以 Acr-TP6-*m* 为代表介绍; 而且对于 Acr-TPk-*m* 在间隔基长度 $m = 2 \sim 5$ 或 $m = 6 \sim 10$ 时的合成方法上分别相同, 因此, 这里仅分别给出代表性的 Acr-TP6-0、Acr-TP6-1、Acr-TP6-2 和 Acr-TP6-6 的详细制备过程及分子结构表征结果。

2.3.1 Acr-TP6-0 的合成

将 3.5 g 单羟基苯并菲 HO-TP6 (4.70 mmol) 和 1.0 mL 三乙胺(7.16 mmol)溶于 70 mL 二氯甲烷, 在氮气氛围及冰浴条件下, 将 0.57 mL 丙烯酰氯(7.02 mmol)的 35 mL 二氯甲烷溶液缓慢滴入, 历时约 1.5 h; 继续搅拌反应 0.5 h 后, 有机液用水洗涤两次, 再用无水硫酸镁干燥, 然后过

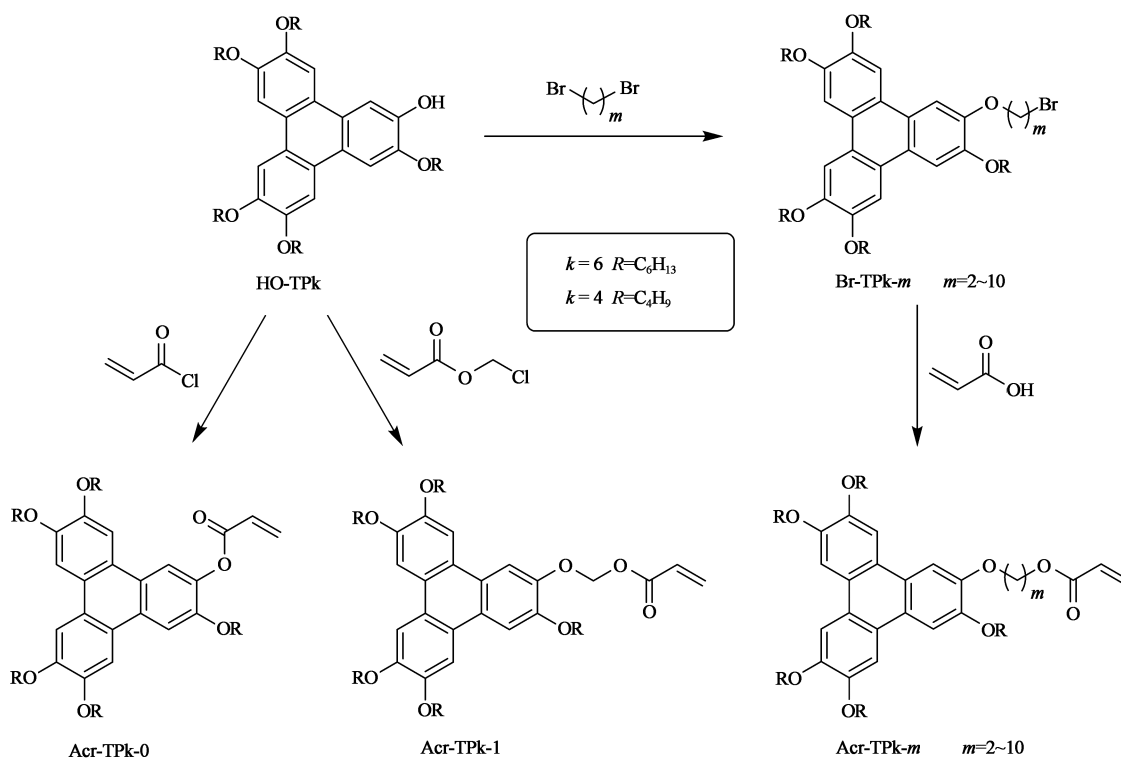


图 1 不同间隔基的盘状苯并菲丙烯酸酯中间体 Acr-TPk-*m* 的合成

Fig.1 Synthetic routes of triphenylene based acrylate intermediates with variant length polymethylene spacer Acr-TPk-*m*

硅胶柱分离(石油醚/乙酸乙酯(体积分数) = 40/1 淋洗),收集产物浓缩后在 35 °C 下真空干燥过夜,得 3.4 g 浅黄色固体 Acr-TP6-0,收率 90%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.13 (s, 1H), 7.83 (m, 5H), 6.71, 6.47, 6.09 (m, 3H), 4.24 (m, 10H), 2.02~1.89 (m, 10H), 1.65~1.51 (m, 10H), 1.47~1.31 (m, 20H), 0.94 (t, 15H, J = 6.7 Hz). ESI-MS (m/z): $[M + Na]^+$ 821.70 (Calc. 821.53)

2.3.2 Acr-TP6-1 的合成

将 0.47 g 四丁基硫酸氢铵(1.38 mmol)和 7.67 g 碳酸钾(91.3 mmol)加入到 17 mL 水和 17 mL 二氯甲烷的混合液,在氮气氛下,再分别将 1.0 g 丙烯酸(13.9 mmol)和 2.75 g 氯甲基氯磺酸酯(16.7 mmol)的 8 mL 二氯甲烷溶液依次加入。室温反应 3 h 后,用 30 mL 水和 50 mL 二氯甲烷稀释,分液收集有机层并用无水硫酸镁干燥,浓缩后过硅胶柱纯化(二氯甲烷淋洗),得 1.05 g 无色液体氯甲基丙烯酸酯,收率 63%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.56, 6.18, 6.00 (m, 3H), 5.81 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164.2, 133.6, 127.3, 69.0。

将 1.05 g 氯甲基丙烯酸酯(8.71 mmol)和 5.6 g 碘化钾(33.7 mmol)置于 40 mL 丙酮中室温搅拌 24 h,过滤除盐后,再次过硅胶柱纯化(二氯甲烷淋洗),得无色液体碘甲基丙烯酸酯。

将 3.0 g HO-TP6 (4.0 mmol)溶于 30 mL N,N-二甲基甲酰胺,再加入 0.15 g 氢化钠(5.9 mmol)并室温搅拌 0.5 h,然后冷却至 60 °C,把 0.85 g 碘甲基丙烯酸酯(4.0 mmol)的 5 mL 四氢呋喃溶液滴入,继续反应 1 h 后升至室温再反应 2 h,倒入 50 mL 水,用二氯甲烷萃取,收集有几层干燥浓缩后,过硅胶柱分离(石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 淋洗),最后 35 °C 真空干燥过夜得 1.2 g 黄色固体 Acr-TP6-1,收率 36%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.09 (s, 1H), 7.83 (m, 5H), 6.51, 6.19, 5.90 (m, 3H), 6.07 (s, 2H), 4.24 (m, 10H), 2.02~1.88 (m, 10H), 1.65~1.51 (m, 10H), 1.48~1.32 (m, 20H), 0.94 (t, 15H, J = 6.8 Hz). ESI-MS (m/z): $[M + Na]^+$ 851.60 (Calc. 851.54)。

2.3.3 Acr-TP6-2 的合成

将 2.4 g HO-TP6 (3.2 mmol)、0.26 g 氢氧

化钠(6.4 mmol)、0.12 g 四丁基溴化铵(0.36 mmol)和 2.8 mL 1,2-二溴乙烷(32 mmol)置于 16 mL 氯仿和 8 mL 水的混合液中,室温搅拌反应 18 h;分液收集有机层并用无水硫酸镁干燥,浓缩至少量透明溶液后滴入 200 mL 甲醇中,过滤收集沉淀,35 °C 真空干燥得 2.2 g 黄色固体 Br-TP6-2,收率 80%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.94 (s, 1H), 7.84 (s, 5H), 4.55 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 4.24 (t, 10H, J = 6.4 Hz), 3.77 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 2.00~1.88 (m, 10H), 1.66~1.50 (m, 10H), 1.50~1.32 (m, 20H), 0.94 (t, 15H, J = 7.0 Hz)。

将 2.2 g Br-TP6-2 (2.58 mmol)、6.4 g 碳酸钾(46.4 mmol)、5.0 g 丙烯酸(69.4 mmol)、2.2 g 四丁基溴化铵(6.84 mmol)和少量阻聚剂对苯二酚置于 20 mL 氯仿和 50 mL 水的混合液中,加热至 65 °C 回流反应 48 h,分液收集有机层,浓缩后过硅胶柱纯化(石油醚/乙酸乙酯 = 20/1 淋洗),最后 35 °C 真空干燥过夜得 1.68 g 黄色固体 Acr-TP6-2,收率 77%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.96 (s, 1H), 7.85 (s, 5H), 6.48, 6.22, 5.86 (m, 3H), 4.65 (t, 2H, J = 5.2 Hz), 4.50 (t, 2H, J = 5.2 Hz), 4.24 (t, 10H, J = 6.8 Hz), 2.01~1.88 (m, 10H), 1.65~1.51 (m, 10H), 1.49~1.32 (m, 20H), 0.95 (t, 15H, J = 6.9 Hz). ESI-MS (m/z): $[M + Na]^+$ 865.70 (Calc. 865.56)。

2.3.4 Acr-TP6-6 的合成

将 3.0 g HO-TP6 (4.03 mmol)、5.00 g 1,6-二溴己烷(20.5 mmol)、3.0 g 碘化钾(18.1 mmol)和 11.0 g 无水碳酸钾(79.7 mmol)置于 100 mL 丙酮,加热回流反应 24 h 后,过滤除盐,浓缩除去溶剂丙酮后,再用 80 mL 二氯甲烷溶解,以 50 mL 水洗涤,浓缩至少量透明溶液后,滴入 400 mL 甲醇,过滤收集沉淀,重复以上溶解沉淀多次至完全除去残留 1,6-二溴己烷,最后 35 °C 真空干燥得 2.9 g 黄色固体 Br-TP6-6,收率 79%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.84 (s, 6H), 4.24 (m, 12H), 3.46 (t, 2H, J = 6.7 Hz), 2.01~1.85 (m, 12H), 1.67~1.50 (m, 12H), 1.48~1.31 (m, 24H), 0.95 (t, 15H, J = 6.9 Hz)。

将 1.5 g 丙烯酸(20.8 mmol)滴入 2.4 g 碳酸

氢钾(24.0 mmol)充分反应形成丙烯酸钾盐,然后加入 2.2 g Br-TP6-6 (2.4 mmol)的 75 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液,以及少量的阻聚剂对苯二酚,在 120 °C 反应 24 h,减压除去溶剂 N,N-二甲基甲酰胺后,用氯仿溶解,再用水洗涤,有机层用无水硫酸镁干燥后,过硅胶柱纯化(石油醚/乙酸乙酯=10/1 淋洗),最后 35 °C 真空干燥过夜得 1.65 g 黄色固体 Acr-TP6-6,收率 76%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.84 (s, 6H), 6.40, 6.13, 5.80 (m, 3H), 4.26~4.16 (m, 14H), 2.01~1.87 (m, 12H), 1.81~1.70 (m, 2H), 1.65~1.50 (m, 12H), 1.47~1.30 (m, 22H), 0.93 (t, 15H, J = 7.0 Hz). ESI-MS (m/z): $[M + Na]^+$ 921.60 (Calc. 921.62)。

3 结果与讨论

3.1 盘状苯并菲中间体的合成

对于可聚合功能化中间体盘状苯并菲丙烯酸酯液晶基元的制备,由于不同长度多亚甲基间隔基其端基反应位点的位阻及活性的显著差异,所以需要分别采用如图 1 所示的 4 种不同合成方案:

①无亚甲基间隔直接通过酯基连接的 Acr-TPk-0,利用丙烯酰氯与单羟基苯并菲经一步酯化反应便可得到。但这里需要注意的是,该酯化反应活性较高且容易发生副反应,所以需要维持在冰浴条件,将丙烯酰氯的二氯甲烷溶液非常缓

慢地滴入,在滴入完成时反应已经基本完全,且产率高达 90%以上。

②通过一个亚甲基连接的 Acr-TPk-1,该产物结构特殊、需要将酚羟基和丙烯酸酯通过一个亚甲基连接,所以不能按照类似于长间隔基产物常规反应路线即以二溴烷烃的方式引入。参照文献方案^[12],先合成了碘甲基丙烯酸酯,再把单羟基苯并菲在强碱氢化钠作用下以酚钠的形式与碘甲基丙烯酸酯反应最终得到了单亚甲基间隔目标产物;该反应过程条件苛刻,所得收率较低 36%。

③通过短链多亚甲基连接的 Acr-TPk- m (m = 2~5),由于短链二溴代直链烷烃活性较高,如果按照常规有机溶剂如丙酮、碱催化条件下与酚羟基发生醚化反应,即使在二溴代烷烃大过量情况下,也很难控制只有一头的溴端发生反应而保留另一溴基团,且副反应较多。所以参考文献方法^[13-14]采用四丁基溴化铵作相转移催化剂、在氯仿和水的两相体系下反应,条件温和,成功得到目标产物,且收率较高。

④通过长链多亚甲基连接的 Acr-TPk- m (m = 6~10),采取常规丙酮溶液、碳酸钾提供碱性环境的醚化反应条件。在二溴代烷烃多倍过量的情况下,可以满足只有单边端溴发生反应,另一溴端保持反应活性,可继续在 N,N-二甲基甲酰胺溶液中与丙烯酸钾盐反应得到目标产物,收率较高。当然也可以通过上述相转移催化反应制备,收率也较高。

3.2 热致液晶相行为表征

表 1 盘状苯并菲中间体 Acr-TPk- m 的热分析数据与相归属

Tab.1 Thermal data and assigned mesophases of triphenylene acrylate intermediates Acr-TPk- m

Compound	Second heating	First cooling
Acr-TP4-0	Col _{hp} 194(24.2) I	I 193(−25.8) Col _{hp}
Acr-TP4-1	K 106(66.3) I	I 100(−6.4) Col _h 47(−47.4) K
Acr-TP4-2	K 66(34.6) Col _h 117(8.1) I	I 116(−8.5) Col _h 40(−33.4) K
Acr-TP4-3	K 99(71.9) I	I 95(−7.1) Col _h 52(−53.0) K
Acr-TP4-4	K 58(43.2) Col _h 86(5.1) I	I 83(−6.3) Col _h 24(−37.4) K
Acr-TP4-5	K 59(49.3) I	I 52(−3.8) Col _h 26(−41.2) K
Acr-TP4-6	K 54(41.6) I	I 21(−37.9) K

续 表

Compound	Second heating	First cooling
Acr-TP6-0	Col _h 106(2.1) I	I 99(−1.7) Col _h
Acr-TP6-1	K 87(56.8) I	I 59(−58.8) K
Acr-TP6-2	K 54(34.5) I	I 31(−31.1) K
Acr-TP6-3	K 59(42.3) Col _h 78(2.8) I	I 76(−2.6) Col _h 40(−41.4) K
Acr-TP6-4	K 48(34.6) I	I 30(−34.4) K
Acr-TP6-5	K 51(40.9) I	I 31(−39.6) K
Acr-TP6-6	K 47(41.0) I	I 24(−38.0) K
Acr-TP6-7	K 48(47.8) I	I 29(−45.3) K
Acr-TP6-8	K 54(59.2) I	I 28(−50.9) K
Acr-TP6-9	K 48(53.8) I	I 27(−49.8) K
Acr-TP6-10	K 42(44.2) I	I 22(−42.8) K

Abbr. Col_{hp} = Hexagonal columnar plastic phase; Col_h = Hexagonal columnar liquid crystalline phase;

K = Crystal phase; I = Isotropic state.

系列盘状苯并菲中间体的差热分析(DSC)结果以及综合其它表征分析得出的相归属总结于表 1。对于苯并菲周边取代丁氧基的系列丙烯酸酯中间体 Acr-TP4-*m*,除 6 个亚甲基的最长间隔基 Acr-TP4-6 只有结晶固相外,其余均呈现一定温度区间的液晶相态。Acr-TP4-0 通过酯基直接与苯并菲芳核相连,受到酯基极性的影响呈现出显著升高的清亮点温度,以及典型的三维(3D)位置有序的六方柱状塑晶相(Col_{hp}),且极性酯基的引入使其对称性降低,空间的不匹配使其难以形成高度有序的晶格排列,即使在低温也没有明显的结晶特征。Acr-TP4-*m* 从 *m* = 1~5 其相行为表现出明显的奇偶现象,当间隔基亚甲基数目 *m* 为奇数即 Acr-TP4-1、Acr-TP4-3 和 Acr-TP4-5 只在降温过程出现不可逆的单致型六方柱状液晶相(Col_h),并伴随着低温结晶过程;而当 *m* 为偶数时即 Acr-TP4-2 和 Acr-TP4-4 则表现出可逆的双向互变型高温六方柱状液晶相(Col_h)和低温结晶相。奇偶现象在棒状液晶聚合物体系十分常见^[13],即奇数或偶数碳原子数链段有不同的伸展构象从而产生交替变换的热行为特征;此盘状液晶体系的显著间隔基奇偶效应,可能也与连接苯并菲芳核与极性丙烯酸酯基团的不同数目亚甲基间隔基构象差异对其有序组装堆积的影响有关。

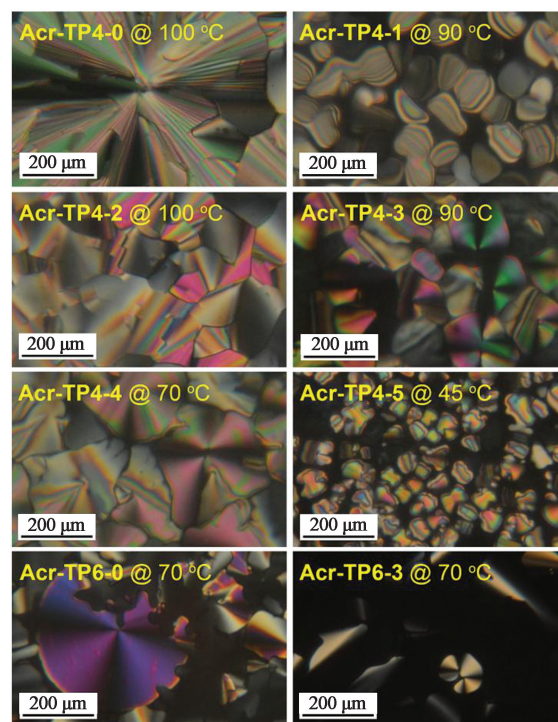


图 2 盘状苯并菲丙烯酸酯中间体 Acr-TPk-*m* 的代表性典型偏光显微液晶织构

Fig.2 Some typical representative liquid crystalline polarized optical microscopy textures of triphenylene acrylate intermediates Acr-TPk-*m*

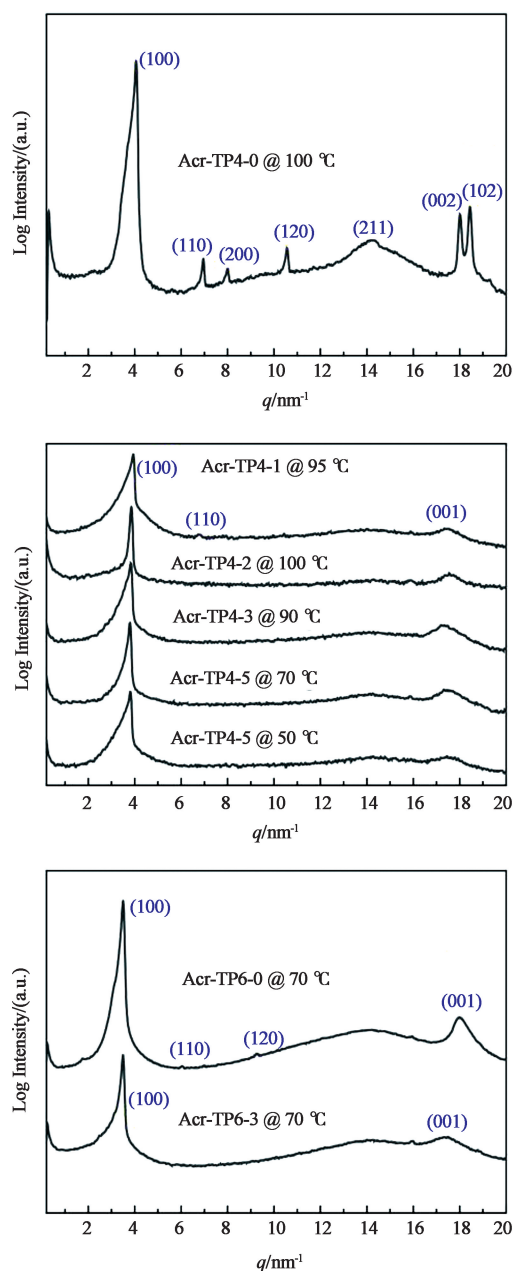


图3 盘状苯并菲丙烯酸酯中间体液晶温度区间的代表性 X 射线散射图

Fig.3 X-ray scattering patterns of some triphenylene acrylate intermediates in their liquid crystalline mesophases

对于苯并菲周边取代较长己氧基的系列丙烯酸酯中间体 Acr-TP6- m , 没有像丁氧基系列 Acr-TP4- m 明显的相变化规律, 除了 Acr-TP6-0 和 Acr-TP6-3 以外, 从间隔亚甲基数目 $m = 1 \sim 10$ 全都只呈现结晶固相特征, 没有液晶相出现。而 Acr-TP6-0 受到直接相连极性酯基的影响同样体

现较高的清亮点温度和结晶特性的消失; Acr-TP6-3 则有典型的可逆双向互变型高温六方柱状液晶相(Col_h)和低温结晶相。

在液晶区间偏光显微镜(POM)下观察到典型的准焦锥扇形织构, 如图 2 所示, 给出了一些苯并菲丙烯酸酯中间体的代表性织构, 呈现有序的柱状组装结构, 与差热分析(DSC)及后面 X 射线散射分析结果一致。值得注意的是, 降温曲线放热峰与升温曲线对应的吸热峰相比均有不同程度的过冷效应。从表 1 比较可看出, 对应于降温结晶相产生相比于升温熔融的热效应峰的温度有更强的过冷现象, 过冷程度通常大于 20 °C; 而反映柱状液晶相可逆相转变温度过冷程度都较低, 均小于 7 °C。该不同度过冷现象可能与较大体积苯并菲芳核的有序化再组织过程的动力学迟滞特性有关^[10], 可以理解, 形成三维有序的结晶相比形成二维有序的柱状液晶相难度要大得多, 所以再次结晶要比低有序度液晶相的再组织有更显著的过冷现象。

对于不同长度烷基取代基两个系列样品 Acr-TP4- m 和 Acr-TP6- m , 随着苯并菲芳核与丙烯酸酯间隔基的延长即 m 值的增加, 各向同性相转变温度均呈现明显的下降趋势, 直至达到一稳定温度平台约 50 °C, 说明以烷基间隔极性的丙烯酸酯基对整个分子的热行为特征有显著的影响。无亚甲基间隔的 Acr-TPk-0 具有显著高的转变温度; 随着 m 的增大, 影响逐渐减弱, 各向同性相转变温度呈现下降趋势; 当间隔基亚甲基增加到一定长度后, 影响逐渐消失, 逐渐趋于温度相近的转变平台。

3.3 柱状液晶相结构解析

所有样品液晶相的 X 射线散射结果如图 3 以及部分代表性的散射数据及指标化汇总列入表 2。首先, 对 Acr-TP4-0, 在液晶区间选取 100 °C 做 X 射线散射检测, 结果显示典型的六方柱状塑晶相(Col_{hp}), 晶格参数 $a = 1.81$ nm。对于 Acr-TP4- m 当 $m = 1 \sim 5$, 在液晶温度区间均显示有序六方柱状液晶相(Col_h), 代表性的 Acr-TP4-1 晶格参数 $a = 1.84$ nm, 其余样品晶格参数与此相近。Acr-TP6- m 系列只有 Acr-TP6-0 和 Acr-TP6-3 能形成液晶相, X 射线散射结果表明均是六方柱状液晶相(Col_h), 晶格参数也相近在 $a =$

表 2 部分代表性苯并菲丙烯酸酯样品 X 射线散射数据及其指标化

Tab.2 Typical X-ray scattering data and detailed indexing of some representative samples

Mesophase	hkl	q_{obs} / nm^{-1}	q_{calc} / nm^{-1}	Lattice parameter
Acr-TP4-0 Col_{hp} 100℃	100	4.00	4.00	$a = 1.81 \text{ nm}$ $\rho = 1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	110	6.96	6.93	
	200	8.00	8.00	
	120	10.56	10.58	
	211	14.1	13.90	
	002	18.01	18.01	
	102	18.41	18.39	
Acr-TP4-1 Col_{h} 95℃	100	3.94	3.94	$a = 1.84 \text{ nm}$ $\rho = 1.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	110	6.80	6.82	
	001	17.49		
Acr-TP6-0 Col_{h} 70℃	100	3.50	3.50	$a = 2.07 \text{ nm}$ $\rho = 1.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	110	6.05	6.06	
	120	9.25	9.26	
	001	18.01		

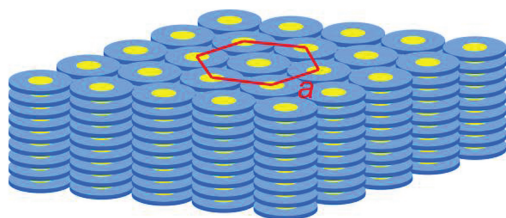


图 4 典型六方柱状结构堆积示意图

Fig.4 Schematic illustration of typical hexagonal columnar mesophase structures

2.07 nm。所形成典型六方柱状堆积示意图如图 4。这里需要指出的是,晶格参数 a 值可近似看作是盘柱的直径,所以六碳原子己氧基取代的 Acr-TP6- m 盘柱直径 2.07 nm 明显比四碳原子丁氧基取代的 Acr-TP4- m 直径 1.84 nm 要大得多。中心的苯并菲芳核大小不变,所以该盘柱的直径也主要是由苯并菲核周围多数的五条直链烷烃的长度决定(即 k 值),而连有丙烯酸酯的一条侧链长度(即 m 值)对柱直径影响较小。

4 结 论

本文主要介绍了可聚合的单体中间体即一系列不对称取代的苯并菲丙烯酸酯类盘状液晶化合物 Acr-TP k - m 的系统性合成及液晶相行为对比研究。针对间隔基不同反应活性的差异,采用 4 种不同合成方法成功制备了两种不同长度($k = 4, 6$)的丁氧或己氧取代基和一系列不同的间隔基长度($m = 0 \sim 10$)的两组 Acr-TP4- m 和 Acr-TP6- m 盘状苯并菲丙烯酸酯液晶中间体。热致液晶相行为分析表明,依赖于取代尾链长度 k 和间隔基长度 m 呈现出一系列结晶相、六方柱状液晶相、六方柱状塑晶相和各向同性相,以及相互之间有趣的热致相态转变行为。结构与相行为关系的阐明对指导苯并菲丙烯酸酯可聚合功能单体的设计合成以及深入理解所得侧链盘状液晶聚合物的多级有序相结构都有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] KAWATA K. Orientation control and fixation of discotic liquid crystal [J]. *The Chemical Record*, 2002, 2(2): 59-80.
- [2] KUMAR S. *Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [3] WÖHRLE T, WURZBACH I, KIRRES J, *et al.* Discotic liquid crystals [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(3): 1139-1241.
- [4] SERGEYEV S, PISULA W, GEERTS Y H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(12): 1902-1929.
- [5] KAAAFARANI B R. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3): 378-396.
- [6] 隋岩, 郭剑, 李正强, 等. 苯并菲类盘状液晶的合成及应用 [J]. *液晶与显示*, 2016, 31(1): 40-46.
- SUI Y, GUO J, LI Z Q, *et al.* Synthesis and application of triphenylene discotic liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(1): 40-46. (in Chinese)
- [7] WU B, MU B, WANG S, *et al.* Triphenylene-based side chain liquid crystalline block copolymers containing a PEG block: controlled synthesis, microphase structures evolution and their interplay with discotic mesogenic orders [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(8): 2916-2929.
- [8] MU B, WU B, PAN S, *et al.* Hierarchical self-organization and uniaxial alignment of well synthesized side-chain discotic liquid crystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(8): 2388-2398.
- [9] MU B, PAN S, BIAN H F, *et al.* Well-organized columnar superlattices via positive coupling between polymer backbone and discotic side groups [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 6768-6780.
- [10] MU B, LI Q, LI X, *et al.* Cyclic polymers with pendant triphenylene discogens: convenient synthesis and topological effect on thermotropic liquid crystal behavior and fluorescence enhancement [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(39): 6034-6038.
- [11] WANG X J, ZHOU Q F. *Liquid Crystalline Polymers* [M]. Singapore: World Scientific Publishing, 2004.
- [12] TIAN L, YANG Y L, WYSOCKI L M, *et al.* Selective esterase-ester pair for targeting small molecules with cellular specificity [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(13): 4756-4761.
- [13] KONG X F, HE Z Q, ZHANG Y N, *et al.* A mesogenic triphenylene-perylene-triphenylene triad [J]. *Organic Letters*, 2011, 13(4): 764-767.
- [14] KONG X F, HE Z Q, GOPEE H, *et al.* Synthesis and liquid crystal properties of triphenylene liquid crystals bearing polymerisable acrylate and methacrylate groups [J]. *Liquid Crystals*, 2011, 38(8): 943-955.

作者简介: 慕斌(1989—), 男, 陕西绥德人, 博士研究生, 2012 年于南京大学获得学士学位, 主要从事盘状液晶聚合物的研究。E-mail: mb081130@163.com

湛东中(1965—), 男, 湖南溆浦人, 博士, 教授, 1988 年于华中理工大学(现华中科技大学)获得学士学位, 1998 年于南京大学获得博士学位, 美国佐治亚大学以及韦恩州立大学博士后。现为南京大学化学化工学院高分子科学与工程系教授、博士生导师、系主任, 主要从事光电功能液晶高分子材料及非共价组装有序超分子体系的研究。E-mail: cdz@nju.edu.cn