

文章编号:1007-2780(2009)04-0493-04

树枝状硫醇分子合成及 树枝状硫醇/金组装膜取向液晶能力计算

李 岳¹, 刘立新¹, 安春爱¹, 王 楠²

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022, E-mail: songjing1202@sina.com;

(2. 长春工程学院 水利与环境工程学院, 吉林 长春 130021)

摘 要: 树枝状硫醇分子可以于金基底上形成基于硫金键的自组装膜, 且膜表面可以自组装形成纳米级的条带结构, 依据锚定理论预测, 此纳米条带形貌在液晶取向领域将具有较大的应用潜力。采用常规的醚化反应对树枝状硫醇分子的制备过程进行了探讨。实验中, 分别采用了两种不同的合成方案, 实验发现, 催化剂和反应条件的不同造成了反应时间和收率的不同。通过方案对比得到了收率高、较易分离的合成路线。对此类组装膜的取向能力进行了计算, 并传统的 PI 类取向膜进行了对比, 结果发现, 此类薄膜具有很强的锚定能力。

关 键 词: 树枝状硫醇; 成醚; 液晶

中图分类号: O623.81 **文献标识码:** A

1 引 言

自组装单层膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)是通过在固体表面吸附一种表面活性剂形成的有序分子组装体系, 是一种有序的分子膜。通过自发的界面化学反应, 当体系达到平衡时就可产生一个有序的二维结构。其中, 可在金基底上生成的硫醇自组装单分子层膜具有优良的稳定性和有序性, 在基础研究及应用技术等领域受到了广泛的重视^[1]。随着研究的深入, 发现某些特殊的树枝状硫醇分子^[2, 3]在金基底形成自组装薄膜时还可以形成基板面内的有序的图案化结构, 这种特殊结构的自组装薄膜在非线性光学器件、化学生物传感器、信息存储材料以及生物大分子合成等领域具有潜在的应用前景。国内外相关研究发现^[1, 3, 4], 通过调节硫醇分子的化学结构甚至可以调整图案化结构的周期。然而, 对于这类树枝状硫醇分子的合成方法, 文献报道并不完整。本文详细介绍了这类分子的合成方法, 采用两种不同的路线制备了二代树枝状硫醇分子。通过实验条件对比, 获得了优化的高产率、易反应的合成路线, 并对组装膜的锚定能力进行计算。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

主要试剂: 3,5-二羟基苄醇(实验室制备, 反应参考文献[5])、3,5-二羟基苯甲醇、氢化铝锂、苄基溴、苄基氯、18 烷基冠醚等(Aldrich Co); 甲醇, 四氢呋喃, 二氯甲烷等常见溶剂为分析纯试剂(天津天泰化学品公司)。

主要仪器: Bio-rad 公司 FTS3000 型红外吸收光谱仪; 上海天平仪器公司差热分析仪; 岛津公司 LC-6AD 型高效液相色谱仪(HPLC)。

2.2 一代树枝状苄醇的制备

取碳酸钾 13.8 g 溶解于 100 mL 二甲基甲酰胺(DMF), 溶解完成后向溶液中进行 N₂ 吹泡 1 h, 除去其中的 O₂。然后向上述体系中加入 3,5-二羟基苯甲醇 5.6 g, 在高纯 N₂ 保护下, 升温至 65 ℃。将苄基氯 12.7 g 迅速滴加到上述溶液中, 加热搅拌 3.5 h 后将反应液倾入冰水体系中, 过滤得到暗乳白色不溶物即为粗产品, 用 V(甲苯):V(正己烷)=4:1 体系进行重结晶即得到白色晶体纯品, 收率为 50%, 实验合成路线如图 1 所示。

红外光谱(固体粉末, KBr, cm⁻¹): 1 148 (ether, C—O, ν), 1 287 (O—H, δ), 1 446、1 596

(ring, ν), 2 872 ($>\text{CH}_2$, ν_{as}), 3 041 (Ar—H, ν)
3 100~3 700 (O—H, ν)。

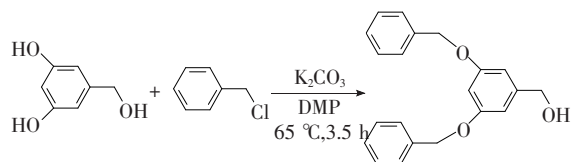


图 1 一代树枝状苄醇的合成路线

Fig. 1 Synthesis process for dendritic thiol of first generation

2.3 二代树枝状苄硫醇分子的合成

2.3.1 采用四溴化碳的制备方案

(1)根据图 2 所示的合成路线,取一代苄醇产物 1.6 g(5 mmol),四溴化碳 2.08 g(6.25 mmol)溶于 10 mL 无水四氢呋喃(THF),搅拌至完全溶解。向溶液中进行 N_2 吹泡,除去其中的 O_2 。1 h 后向上述体系中加入 1.64 g 三苯基磷(6.25 mmol),溶液成淡黄色。高纯 N_2 保护下搅拌反应,HPLC 检测反应,约 5 h 后反应完毕,加入蒸馏水 20 mL,用 CH_2Cl_2 萃取后,合并有机层,旋转蒸除后,可得到乳黄色粗产物,用二氯甲烷进行过柱纯化,收率约为 50%。

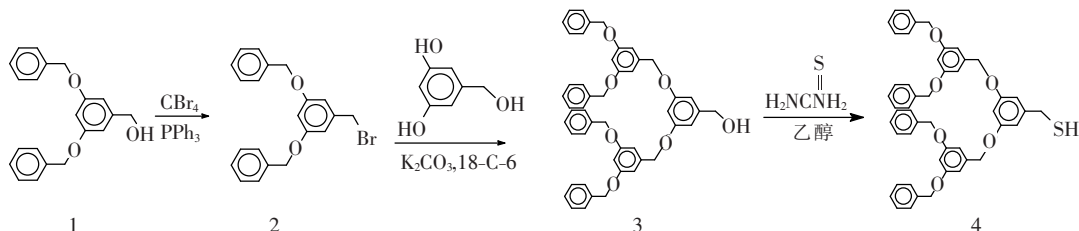


图 2 二代树枝状苄硫醇分子的合成路线

Fig. 2 Synthesis process for dendritic thiol of second generation

2.3.2 采用氯化亚砷的制备方案

(1)根据图 3 所示的亚砷处理方案,取一代苄醇 I 16.0 g(50 mmol)溶于 100 mL 二氯甲烷,搅拌状态下加入 3 滴 DMF 作为催化剂,后加入相应摩尔数的氯化亚砷,室温条件下进行反应,0.5 h 后溶液逐渐变色为淡黄色,旋转浓缩溶液,将浓缩后溶液倾入乙醚中即得到乳黄色粉末粗产品,用蒸馏水冲洗 3 次直至冲洗液呈中性。将粗产物用 V(甲苯):V(正己烷)=3:1 体系进行重结晶即可得到白色纯品 II,产率为 60%。

(2)取中间产物 II 33.9 g(0.1 mol),碳酸钾 13.8 g, 3,5-二羟基苄醇 5.6 g,搅拌下溶解于

(2)取中间产物 38.3 g(0.1 mol),碳酸钾 13.8 g(0.1 mol), 3,5-二羟基苄醇 5.6 g(0.04 mol),18 烷基冠醚 2.1 g(0.008 mol)搅拌下溶解于 100 mL 无水丙酮中,向溶液中进行 N_2 吹泡进行保护以便除去其中的 O_2 ,在 N_2 的保护下将反应温度升到 60 $^{\circ}\text{C}$,搅拌回流反应 48 h。待反应液冷却至室温后,减压蒸除溶剂,即得到乳黄色粗产物。将粗产物用二氯甲烷\蒸馏水体系进行分层萃取,用二氯甲烷(10 mL)萃取 3 次后,合并有机层,旋转蒸干得到产物。收率为 40%。

(3)取产物 3 7.44 g(0.01 mol)溶解于 100 mL 无水四氢呋喃和乙醇(1:1),搅拌完全溶解后向溶液中进行 N_2 吹泡 1 h。向上述体系中加入 3.1 g 硫脲(0.04 mol),在高纯 N_2 保护下,升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,回流反应,约 4 h 后 HPLC 检测反应完全,旋转蒸除溶剂,将此中间产物重新溶解于 50 mL 无水乙醇中,加入与反应物等量摩尔数的 1 mol/L 氢氧化钾,继续回流 4 h,HPLC 检测反应进行完全后,待反应体系冷却至室温后,加入 1 mol/L 盐酸至溶液的 pH=5,抽滤即可得到乳白色粗产物,将产物用二氯甲烷作为淋洗剂进行过柱纯化,即可得到白色纯品,收率为 30%。

100 mL DMF 中,溶解完成后向溶液中进行 N_2 吹泡进行保护以便除去其中的 O_2 ,在 N_2 的保护下将反应温度升到 60 $^{\circ}\text{C}$,搅拌回流反应 48 h。待反应液冷却至室温后,减压蒸除溶剂,即得到乳黄色粗产物,将粗产物用二氯甲烷/蒸馏水体系进行分层萃取,用二氯甲烷(10 mL)萃取 3 次后,合并有机层,旋转蒸干得到产物。

(3)反应过程同 2.3.1 中的过程(3),最终获得白色产物。

红外光谱:3 034 (Ar—H, ν), 2 872 ($>\text{CH}_2$, ν_{as}), 2 561 (SH, δ), 1 594、1 457 (benzene rings); 1 166(ether, C—O, ν)。

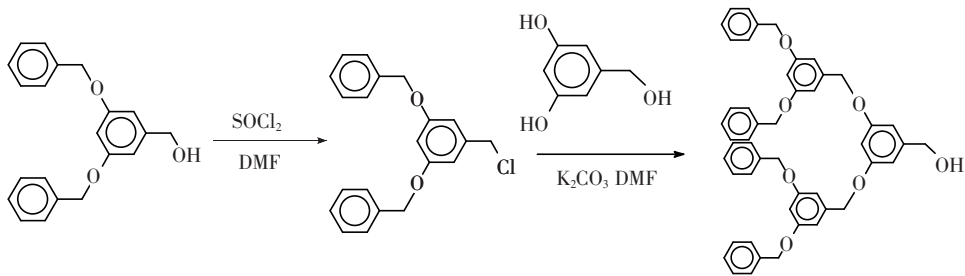


图 3 二代树枝状硫醇的亚砷处理制备方法

Fig. 3 Synthesis process for second generation dendritic thiol with sulfoxide treatment

2.3.3 两种制备方案的比较

2.3.1 中的方案采用四溴化碳制备苄溴,反应时间较长;而 2.3.2 中的方案采用氯化亚砷体系,由于氯化亚砷活泼性较高,所以反应时间较短。在生成二代树枝状分子的反应中,两种方案分别采用了 18 烷基冠醚、DMF 作为相转移催化剂,反应效果基本相同。在最终转化为硫醇的反应中,这两种方案同时采用硫脲体系。苄硫醇的制备过程中,前期的 N₂ 冲洗除氧的步骤较为关键,实验中采用高纯 N₂ 吹泡的方法,经过 1 h 的处理体系中残留的 O₂ 很少。当反应完成获得粗产物后,采用柱色谱的方法纯化,获得最终样品。

3 组装膜锚定能计算

Zhang li^[3]等曾报道树枝硫醇分子/金组装膜表面形成纳米级周期条带的实验结果,但是并未将此类薄膜应用于液晶取向研究的领域。众所周知,液晶取向膜各向异性差值越大,其取向液晶的能力则愈强;而树枝硫醇分子/金组装膜表面的纳米级周期条带结构,无异于提供了一类取向能力较强的取向膜制备新思路。本文对锚定能随取向膜表面周期值大小的变化进行了计算比较。依据 Bermann 取向的沟槽理论模型^[6],取向膜表面形貌对锚定能力的影响可表示如下:

$$W_B = \frac{1}{4}KA^2q^3 \tag{1}$$

其中,K 为液晶的 Flank 弹性常数, $K=2\times10^{-12}$ N;A 为表面栅形结构的深度;此处深度取 $A=1$ nm; q 为波数, $q=2\pi/L$,L 为表面栅形结构的周期。经过计算,得出了锚定能随周期值大小变化的曲线,如图 4 所示。

对于传统的聚酰亚胺(PI)类取向材料,锚定能 $W_B\approx1$ mN/ m, 其值对应着图 4 中周期值

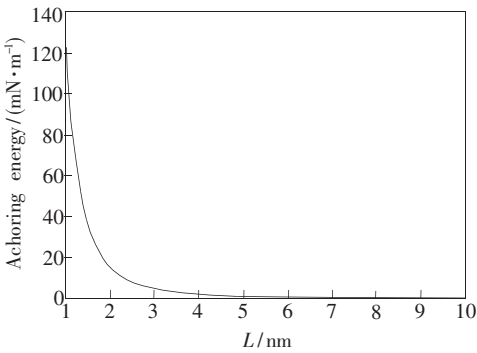


图 4 锚定能随膜表面周期值变化曲线

Fig. 4 Plot for anchoring energy with surface period of alignment film

$L\approx5$ nm 处的锚定强度;而对于树枝硫醇分子/金组装膜,其表面周期 $L=2\sim3$ nm,由图 4 可见,当 $L\approx3$ nm 处, $W'_B\approx5$ mN/ m,其锚定能力相当于传统摩擦 PI 类取向强度的 4~5 倍。由此可见,若将树枝硫醇分子/金组装膜应用于液晶取向研究领域,其锚定能力势必会远大于 PI 类材料。

由上述计算结果可以看出,树枝状硫醇组装在单晶金膜表面上时,其所形成的相互平行纳米条带结构若应用到液晶的取向膜上,锚定能力将比目前商业化的摩擦法强 4 倍以上。如此强的锚定能力必然会得到较好的取向效果,若应用到响应时间为微秒量级的铁电液晶显示器上,必然会促进快速响应铁电液晶显示器的跳跃性发展^[7,8]。然而,目前受限于单晶金膜制备工艺,宏观面积上的单晶金膜制备工艺仍然处于研发阶段。

4 结 论

树枝状硫醇是一类重要的金基底自组装材料,可在基底表面形成具有图案化的有序结构。

此类硫醇材料的合成方法为:采用 3,5-二羟基苯甲醇为底物,经过系列的成醚反应获得树枝状分子,最后将苄基转化为一SH 基团。通过计算,将此类组装膜的取向能力与传统的聚酰亚胺类薄

膜进行了计算比较,计算结果发现,树枝硫醇分子/金组装膜的锚定能较 PI 类材料提高了 4 倍以上,此类组装膜在液晶取向方面有很大的应用潜力。

参 考 文 献:

[1] Goman C B, Miller R L, Chen K Y, *et al.* Semipermeable, chemisorbed adlayers of focally-substituted organothiol dendrons on gold [J]. *Langmuir*, 1998, 14(12):3312-3319.

[2] Hawker Craig J, Freche Jean M J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112(21):7638-7647.

[3] Zhang L, Huo F W, Wang Z Q, *et al.* Investigation into self-assembled monolayers of a polyether dendron thiol: chemisorption, kinetics, and patterned surface [J]. *Langmuir*, 2000, 16(8): 3813-3817.

[4] Friggeri A, Schobnherr H, van Manen H J, *et al.* Insertion of individual dendrimer molecules into self-assembled monolayers on gold; a mechanistic study [J]. *Langmuir*, 2000, 16(20):7757-7763.

[5] 方和琳,李玉玲,曾卫刚. 3,5-二羟基苯甲醇合成工艺研究 [J]. *精细化工中间体*, 2001, 31(1):31-33.

[6] Berreman D W. Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 28:1683-1686.

[7] 李静,邹忠飞,乌日娜,等. 柔性双官能团聚合物制备网络稳定铁电液晶器件 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(1):6-10.

[8] 乌日娜,彭增辉,鲁兴海,等. N⁺-Sc⁺ 相变铁电液晶的排列 [J]. *液晶与显示*, 2004, 19(6):427-430.

Synthesis of Dendritic Thiol Materials

LI Yue¹, LIU Li-xin¹, AN Chun-ai¹, WANG Nan²

(1. Changchun University of Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Changchun 130022, China, E-mail: songjing1202@sina.com;
2. Changchun Institute of Technology, School of Hydraulic and Environment Engineering Program, Changchun 130021, China)

Abstract

Dendritic thiol is a kind of molecule with special functional group, which could be self-assembled on gold substrate and form nanometer strips on gold film with single crystal orientation. In this paper, a serials of branched thiols were synthesised by using ether reaction. In the experiment, some different reaction route was carried out, the reaction efficiency was evaluated by HPLC method. A optimized reaction route was obtained. Furthermore, through computer simulation, the anchoring energy of this special film surface with nanometer strip was as large as that of conventional rubbing PI film.

Key words: dendritic thiol; synthesis ether; liquid crystal

作者简介:李岳(1959—),男,山东莱西人,实验师,主要从事有机材料及光电功能材料的研究。