

文章编号: 1007-2780(2009)02-0163-05

氢键复合物中间相行为的变温红外光谱研究

魏 强^{1,2}, 刘 凯², 苗志超², 杨 槐^{1*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: weiqiang_1978@163.com;

2. 中海油能源发展股份有限公司 采油技术服务公司 油田化学分公司, 深圳 518067)

摘 要: 在差示扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)的辅助下, 采用变温红外光谱对所制备的基于 4,4'-联吡啶(BPy)和 4-丙基苯甲酸(PBA)、4-丙基反式环己基甲酸(PCA)的氢键超分子复合物 PBA-BPy 和 PCA-BPy 中的氢键的热稳定性进行了研究。结果表明, 超分子 PBA-BPy 中的氢键非常稳定, 甚至在温度高于它的清亮点时氢键也不分解; 而对于 PCA-BPy, 情况则完全不同, 当温度稍高于它的熔点时, 其分子中的氢键就被破坏。这一结果解释了为什么在结构类似的情况下 PBA-BPy 具有近晶相和向列相行为而 PCA-BPy 不具有任何中间相特征。

关 键 词: 氢键; 液晶复合物; 变温红外光谱

中图分类号: TN141.9; O753⁺.2

文献标识码: A

1 引 言

1989 年 Kato 等^[1]报道了基于吡啶基和羧酸间的分子间氢键作用的稳定的液晶性复合物。由于通过这种稳定的分子间作用可以组装出多种多样的液晶性复合物, 因此利用吡啶基和羧酸间氢键作用制备液晶复合物的方法逐渐引起了人们的兴趣^[2-6]。而在这种获得液晶性分子的方法中, 分子间氢键作用的稳定性是决定这种方法是否有效的关键因素, 因此对分子间氢键作用稳定性的研究具有重要意义。

红外光谱(FTIR)在液晶分子结构研究中具有广泛应用^[7-11]。对液晶复合物来说, 红外光谱中氢键存在明显的特征峰并且有羧基参与的氢键液晶分子中羰基的红外吸收峰对分子环境的变化极为敏感^[12], 故可以通过 FTIR 来对氢键的形成和破坏进行分析。变温红外光谱可以考察分子中特征基团在不同温度下的振动情况, 这对于氢键液晶的研究来说具有重要意义。因此近年来, 变温红外光谱逐渐成为了研究氢键液晶的最有力的手段之一^[9-11]。

本文制备了两种基于 4,4'-联吡啶(BPy)和丙基苯甲酸(PBA)、丙基反式环己基甲酸(PCA)的氢键液晶复合物 PBA-BPy 和 PCA-BPy, 通过变温红外光谱考察了分子中不同的环结构对此类氢键液晶的中间相性能及氢键的稳定性的影响, 分析了氢键复合物形成中间相的内在因素。

2 实 验

2.1 氢键液晶复合物的制备

实验所用的丙基苯甲酸(PBA)和丙基反式环己基甲酸(PCA)由山东烟台德润液晶材料有限公司提供, 纯度 99.5% 以上, 反式构象比例 98% 以上; 4,4'-联吡啶(BPy)为上海圣宇化工有限公司生产的分析纯试剂; 其它药品均为常见分析纯试剂, 使用前未做处理。

将 0.002 mol 的 PBA(或 PCA)和 0.001 mol 的 BPy 溶于 10 mL 四氢呋喃中, 在 60 °C 下搅拌 5 min。然后冷却至室温, 置于真空烘箱中, 常温减压去除四氢呋喃, 然后升温到 60 °C, 真空干燥 12 h 以上。所制备的氢键液晶复合物的分子结构如图 1 所示。

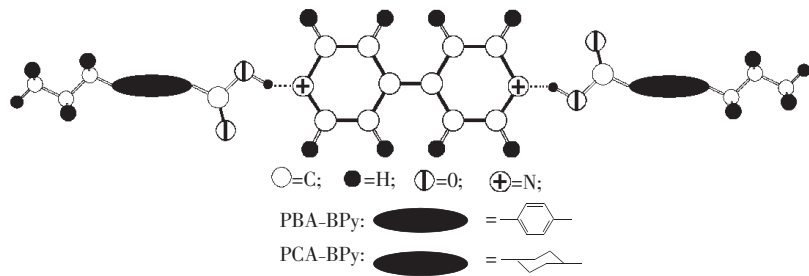


图 1 两个基于有机羧酸和 4，4'-联吡啶的复合物的分子模型

Fig.1 Model structure of complexes based on organic acid and 4，4'-bipyridine

2.2 测试仪器与方法

首先采用 Olympus BX-51 型偏光显微镜确定氢键复合物的织构和大致的相变温度范围,然后采用 Perkin-Elmer DSC-6 型差示扫描量热仪以 10 ℃/min 的扫描速率对其精确的相转变温度进行测定。变温红外光谱由配有 Linkam Scientific LTS 350 型热台的 Nicolet 510P 红外光谱仪获得。首先将样品置于两片厚度小于 1 mm 的 KBr 薄片之间,在高于样品熔点 10~20 ℃ 的热台上加热至熔融,稍加压力使之成膜,然后冷却至室温后待测。变温红外光谱以 KBr 薄片为参比,升温速度为 10 ℃/min,到达设定温度后恒温 2~3 min,扫描样品 24 次,数据收集于计算机中。

3 结果与讨论

3.1 分子间氢键的证实

图 2 中给出了氢键复合物 PBA-BPy 和 PCA-BPy 室温时在 4 000~1 500 cm⁻¹ 范围内的红外光谱。谱图中,位于 2 500 和 1 900 cm⁻¹ 附近的氢键特征吸收峰的出现和原来存在于 2 500~3 200 cm⁻¹ 范围内、由羧酸中缔合的—OH 产生的宽的吸收带的消失都表明了基于吡啶基和羧基

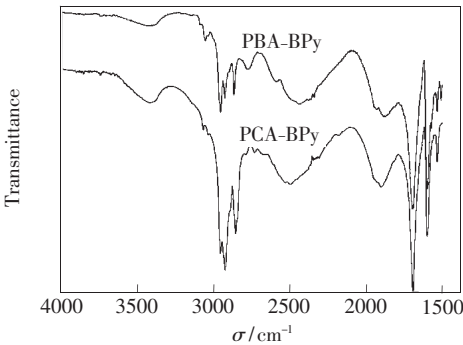


图 2 氢键液晶复合物的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of the hydrogen-bonded complexes

的分子间氢键的形成^[13]。

3.2 相变性能研究

组成氢键复合物的给质子体和受质子体的热性能列于表 1 中。结合使用偏光显微镜和 DSC,对两个氢键液晶复合物的相变性能进行了表征,其 DSC 谱图列于图 3 中。

表 1 质子给体与质子受体的相变参数

Table 1 Thermal properties of proton donors and proton acceptor

Complex	Phase transition temperature (℃)*
PBA	Cr $\xrightarrow{140}$ I
PCA	Cr $\xrightarrow{97}$ I
BPy	Cr $\xrightarrow{113}$ I

* Cr: crystal; I: isotropic

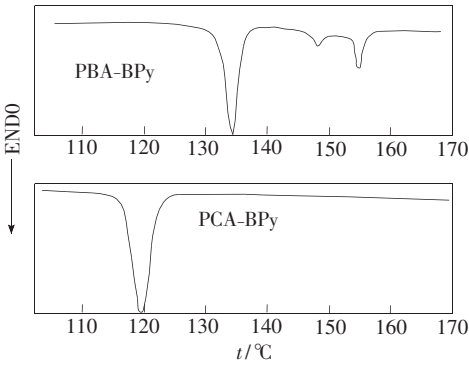


图 3 PCBA-BPy 和 PCCA-BPy 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC spectra of PBA-BPy and PCA-BPy

PBA-BPy 的 DSC 升温曲线有 3 个峰,第一个位于 134 ℃ 处,具有很大的焓变,通过偏光显微镜观察可以确认它是该复合物的晶体-近晶转变 (Cr-Sm) 峰;第二个则位于 148 ℃ 处,对应于复合物的近晶-向列 (Sm-N) 转变,最后一个位于 155 ℃ 处,是复合物的清亮点,亦即向列相-各相同性

相(N-I)转变峰。由于 BPy 和 PBA 都不具有近晶相,故氢键作用是导致复合物中出现近晶相的直接原因。

而在 PCA-BPy 的 DSC 曲线上则在 119 ℃ 处存在一个峰,此峰具有很大的焓变,通过偏光显微镜观察可知,此复合物不具有中间相特征,119 ℃ 的峰是 PCA-BPy 的熔融峰。

3.3 变温红外光谱研究

在由 DSC 确定的温度范围内,采用变温红外光谱对两个氢键液晶复合物进行了测试,以对其氢键结合的稳定性进行研究,结果分别列于了图 4 和图 5 中。

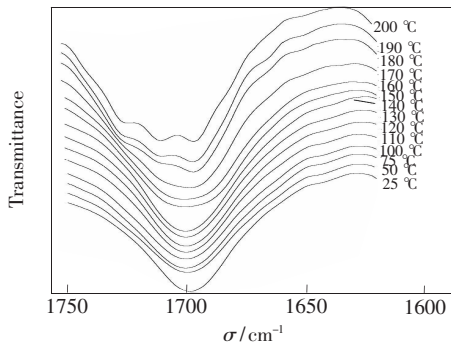


图 4 PBA-BPy 的变温红外光谱

Fig. 4 Temperature-dependant FTIR spectra of PBA-BPy

图 4 给出了 PBA-BPy 在 1 620~1 750 cm^{-1} 范围内的变温红外光谱。从图中可以看出,复合物的质子给体中的 $\text{C}=\text{O}$ 峰在室温时位于 1 700 cm^{-1} 左右,并且当温度在 160 ℃ 以下时,都以单峰形式存在。当温度高于 170 ℃ 时,此羰基的吸收峰的峰形发生明显变化,从一个单峰分裂成为几个分别位于 1 699、1 712 和 1 727 cm^{-1} 处的小峰,这表明此时羰基所处的分子环境发生了明显

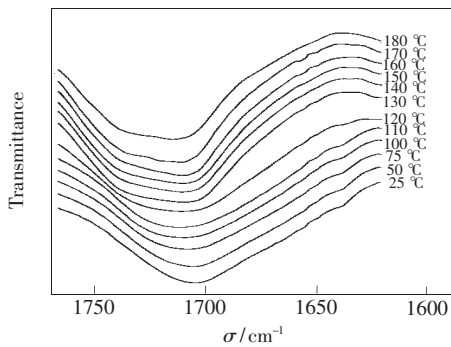


图 5 PCA-BPy 的变温红外光谱

Fig. 5 Temperature-dependant FTIR spectra of PCA-BPy

变化^[9]。位于 1 699 cm^{-1} 处的峰依然归属于与吡啶基团发生氢键结合的羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 的峰;位于 1 712 cm^{-1} 处的峰则是氢键复合物发生分解后游离出来的酸相互之间发生氢键结合形成的二聚体中的 $\text{C}=\text{O}$ 的峰;而位于 1 727 处的峰则是以“sideway”方式^[11]结合的羧酸二聚体中的羰基的峰。结合 DSC 可知,复合物中的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰的位置和形状在温度达到其清亮点前几乎不发生变化,这表明此复合物中吡啶基和羧基之间的氢键结合相当稳定。

DSC 和 POM 观察结果都表明 PCA-BPy 不具有液晶特征。图 5 中给出了在波数为 1 620~1 750 cm^{-1} 范围内的变温红外光谱图。从图中可以看出,室温时与吡啶基形成氢键的羧基中的羰基的振动峰大约位于 1 704 cm^{-1} 处;随着温度从室温慢慢升高到略高于其熔点的 120 ℃ 时,此峰的宽度逐渐变大;当温度达到 130 ℃ 时, $\text{C}=\text{O}$ 的单峰逐渐分裂,形成 4 个分别位于 1 704、1 714、1 728 和 1 740 cm^{-1} 处的小峰或“肩”,并且与在 PBA-BPy 中的情形相似,这些小峰或“肩”也随着温度的升高而逐渐清晰,这也同样意味着氢键的分解。这样,由于 PCA 和 BPy 间的氢键结合在温度刚刚高于它们复合物的熔点时就被破坏,即温度高于它们复合物的熔点时它们就不再以复合物的形式存在,而是又变回了两个单个的分子,这样形成液晶相所必须的条件就不存在了。

4 结 论

采用 DSC 和变温红外光谱对两个液晶复合物 PBA-BPy 和 PCA-BPy 的中间相和氢键的热稳定性进行了研究。结果发现这两个复合物表现出完全不同的中间相性能。PBA-BPy 同时具有近晶相和向列相而 PCA-BPy 则不具有任何中间相特性。变温红外光谱的研究表明 PBA-BPy 中的氢键结合非常稳定,甚至在温度高于它的清亮点时氢键也不分解,而对于 PCA-BPy,情况则完全不同,当温度刚刚高于它的熔点时,其中存在的氢键结合就被破坏。这就解释了为什么从分子结构上看,两个复合物的差异仅仅是苯环被环己基取代而在性能上却相差很大。另外这还表明在制备氢键液晶过程中,采用取代苯甲酸作为质子给体可能比采用取代环己基甲酸更有利。

参 考 文 献:

- [1] Kato T, Frechet J M J. New approach to mesophase stabilization through hydrogen-bonding molecular interactions in binary mixtures [J]. *J. Am. Soc.*, 1989, 111:8533-8534.
- [2] Lai L L, Wang C H, Hsieh W P. Synthesis and characterization of liquid crystalline molecules containing the quino-line unit [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, 287:177-182.
- [3] Kang Y S, Kim H, Zin W C. Phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystalline complexes of alkoxycinnamic acids with 4,4'-bipyridine [J]. *Liq. Cryst.*, 2001, 28(5):709-715.
- [4] Song X, Li J, Zhang S. Supramolecular liquid crystals induced by intermolecular hydrogen bonding between benzoic acid and 4-(alkoxyphenylazo)pyridines [J]. *Liq. Cryst.*, 2003, 30(3):331-335.
- [5] Parra M, Hidalgo P, Barbera J, *et al.* Properties of thermotropic liquid crystals induced by hydrogen bonding between pyridyl-1,2,4-oxadiazole derivatives and benzoic acid, 4-chlorobenzoic or 4-methylbenzoic acid [J]. *Liq. Cryst.*, 2005, 32(5):573-577.
- [6] Parra M, Hidalgo P, Alderete J. New supramolecular liquid crystals induced by hydrogen bonding between pyridyl-1,2,4-oxadiazole derivatives and 2,5-thiophene dicarboxylic acid [J]. *Liq. Cryst.*, 2005, 32(4):449-455.
- [7] 沈金平,章于川,范程士,等. 4-(6-羟基己氧基)联苯-4'-甲酸-L-2 甲基丁醇酯的合成及其液晶性的研究[J]. 液晶与显示, 2006, 21(1):11-314.
- [8] 李衡峰,闻建勋. 对三氟甲氧基苯酚酯类液晶的合成和相变研究[J]. 液晶与显示, 2006, 21(4):297-302.
- [9] 田颜清,张彦杰,赵英英,等. 氢键诱导液晶化合物的变温红外光谱研究[J]. 吉林大学学报(自然科学版), 1996, (1):103-106.
- [10] 魏强,原小涛,张立培,等. (+)-4-(2-甲基丁基)-4'-羧基联苯二聚体的相变研究[J]. 液晶与显示, 2007, 22(4):378-385.
- [11] Yoshihiro S, Hiroto M, Wen W, *et al.* Infrared studies on hydrogen bond interaction in a homologues series of triphenylene discotic liquid crystals having carboxylic acids at the peripheral chains [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 438-439:407-713.
- [12] Isa N, Akihisa Y, Atsushi Y. Variable-temperature FTIR investigation of a laterally substituted ferroelectric liquid-crystalline benzoate [J]. *J. Mater. Chem.*, 1994, 4:983-985.
- [13] Felekis T, Tsiourvas D, Tziveleka L, *et al.* Hydrogen-bonded liquid crystals derived from supramolecular complexes of pyridylated poly(propyleneimine) dendrimers and a cholesterol-based carboxylic acid [J]. *Liq. Cryst.*, 2005, 32(1):39-43.

Temperature-Dependant FTIR Investigation on Mesomorphic Properties of Hydrogen-Bonded Complexes

WEI Qiang^{1,2}, LIU Kai², MIAO Zhi-chao², YANG Huai¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China, E-mail: weiqiang_1978@163.com;

2. Oilfield Chemical Branch, Oilfield Technology Services Co.,

CNOOC Energy Technilogy & Sevicees Limited, Shenzhen 518067, China)

Abstract

The hydrogen-bonded complexes based on 4',4-bipyridine and carboxylic acids (4-propylbenzoic acid and trans-4-propylcyclohexyl carboxylic acid) assigned as PBA-BPy and PCA-BPy were prepared. Temperature-dependant FTIR was used to study the thermal stability of the complexes at the aid of DSC and polarized optical microscopy (POM). The temperature-dependant FTIR studies revealed that the hydrogen bonding in complex PBA-BPy was very stable and wouldn't decompose until the temperature was

