

丙烯酸酯封端的取代氢键液晶的制备及性能研究

何万里¹, 曹 晖¹, 张晓光^{1,2}, 杨光达², 杨 洲¹, 杨 槐^{1*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院 材料物理与化学系, 北京 100083;

2. 光电系统信息控制技术国家级重点实验室, 河北 三河 065201)

摘 要: 合成了3种丙烯酸酯封端的取代苯甲酸以及其分别与4, 4'-联吡啶和反式吡啶基乙烯自组装形成的双氢键液晶, 采用傅立叶红外光谱(FTIR)和核磁共振法(¹H-NMR)表征化合物的结构, 使用偏光显微镜(POM)以及差示扫描量热仪(DSC)研究氢键液晶复合体的相转变行为。结果表明, 在刚性液晶基元中引入氟原子会增加氢键液晶分子的宽度和降低分子的长径比, 对液晶材料的性能有很大影响, 如降低氢键液晶的熔点以及清亮点等。另外, 在柔性链末端引入丙烯酰氧基以及增加液晶基元的长度则会增加液晶分子的长度和规整性, 提高氢键液晶复合体的相转变温度。

关 键 词: 液晶; 氢键; 丙烯酸酯; 氟取代; 自组装

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

1 引 言

氢键液晶是由质子给体和质子受体通过分子间氢键作用力自组装连接而成的一种超分子液晶。与传统的共价键液晶体系相比, 由氢键自组装获得的液晶体系具有许多优点, 如氢键组装体易于制备、操作方便, 不需要冗长而繁琐的化学反应以及后处理等^[1]。近年来, 人们利用此类非共价键液晶的灵活性已制备了许多新型的功能性超分子材料^[2, 3], 如利用氢键液晶可以很容易地制备胆甾相液晶或者玻璃态物质, 而且简单调节氢键质子给体与受体的比例就能很方便地改变胆甾相的螺距, 从而实现调节选择反射光的波长及光谱范围^[4, 5]。

随着液晶显示技术的发展以及薄膜晶体管(TFT)的出现, 含氟液晶也越来越受到人们的重视。氟原子的极性是所有元素中最大的, 将它引入液晶体系将会影响到分子的偶极矩而赋予液晶分子新的性能。另外, 引入氟原子不仅不会增加体系粘度, 而且还可以提高液晶的化学稳定性、光

稳定性。由于具有许多其他液晶无法比拟的特性, 含氟液晶在显示用液晶材料中占据越来越重要的位置^[6-12], 因此, 对含氟液晶的深入研究无论在理论上还是在应用上都具有重要意义。

目前, 关于在氢键液晶中引入氟原子的报道并不多见^[13, 14], 而氟原子在氢键自组装中的作用也尚不明确。考虑到进一步开发新型高分子含氟氢键液晶薄膜材料的需要, 本文设计并合成了丙烯酸酯封端的两个系列的含氟氢键液晶复合物和一个不含氟的对照复合物。利用红外光谱(FT-IR)确认了氢键液晶的结构, 利用差示扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)研究了氟取代基以及氢键诱导液晶基元长度等对液晶相转变行为的影响。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

4, 4'-联吡啶(BP)、反式吡啶基乙烯(DPE)、6-氯-1-己醇(98%)和丙烯酰氯(99%)来自Aldrich公司; 2-氟-4-羟基苯腈和2, 6-二氟-4-羟

收稿日期: 2009-05-08; 修订日期: 2009-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20674005); 国家“863”计划(No. 2006AA03Z108); 国家“863”平板显示专项(No. 2008AA03A318); 国家科技支撑计划(No. 2007BAE31B02); 光电系统信息控制技术国家级重点实验室基金(No. 9140C150102090C1501)

* 通讯联系人, E-mail: yanghuai@mater. ustb. edu. cn

基苯腈由河北省鹿泉市东方化工厂提供;其他原料均为常见的分析纯试剂(北京化学试剂公司)。质子给体的合成如图 1 所示。

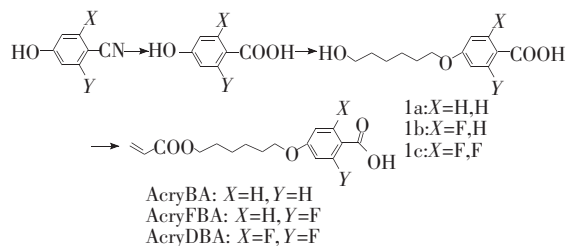


图 1 氢键质子给体的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of the proton donors

采用 Nicolet 510P 型红外光谱仪(KBr 压片法)、Bruker DMX-400 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标)对所得产物的化学结构进行确认。采用带 Linkam Scientific LTS350 型热台的 Nicolet 510P 型红外光谱仪、带 Linkam Scientific LTS350 型热台的 Olympus BX-51 型偏光显微镜、Perkin-Elmer DSC-6 型差示扫描量热仪(扫描速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)对产物的相类型、相转变温度及相应焓变进行测定。

2.2 合成 4-(6'-(丙烯酰氧基)-(己氧基)苯甲酸 (AcryBA)

将 2.8 g (50 mmol) 氢氧化钾、3.5 g (25 mmol) 对羟基苯甲酸、0.5 g 碘化钾、6.8 g (50 mmol) 6-氯-1-己醇和 100 mL 80 % 的乙醇加入到带冷凝装置的三口烧瓶中, 回流反应 12 h, 常压蒸馏掉大部分的乙醇, 然后停止加热, 将反应混合物倒入大量的去离子水中用稀盐酸调整 pH 值到 1 左右, 降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 后析出大量白色沉淀, 将抽滤漏斗收集到的固体用 70 % 乙醇重结晶, 得白色针状晶体 1a, 产率为 86 %。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 337, 2 950 ~ 2 531, 1 672, 1 604, 1 512, 1 473, 1 255, 1 172, 1 121。

将 11.9 g (0.05 mol) 1a 和 7.3 g N, N'-二甲基苯胺(0.06 mol) 加入盛有 115 mL 1, 4-二氧六环的圆底烧瓶中, 升温到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 后搅拌状态下缓慢滴加 5.4 g (0.06 mol) 丙烯酰氯, 滴完后反应 2 h 后停止加热; 待冷却到室温后, 把反应混合物倾入 1 200 mL 去离子水中, 出现大量白色沉淀; 最后将抽滤收集到的白色固体用异丙醇重结晶两次, 得到 AcryBA 10.8 g, 产率为 76 %。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 170 ~ 2 565, 1 720, 1 686.8, 1 607, 1 515, 1 431, 1 253。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.46 ~ 1.86 (m, 8H, alkyl protons), 4.02 ~ 4.20 (m, 4H, methylene), 5.81 ~ 5.83 (d, 1H, ethylene), 6.09 ~ 6.16 (q, 1H, ethylene), 6.38 ~ 6.42 (d, 1H, ethylene), 6.92 ~ 6.94 (d, 2H, Ar-H), 8.04 ~ 8.06 (d, 2H, Ar-H)。

2.3 合成 2-氟-4-(6'-(丙烯酰氧基)-己氧基)苯甲酸 (AcryFBA)

AcryFBA 的合成以 2-氟-4-羟基苯腈为起始原料。将 13.7 g (0.1 mol) 2-氟-4-羟基苯腈溶于 100 mL 10 % 氢氧化钠溶液, 加热至回流进行水解, 用 pH 试纸监测反应的进行, 水解至无氨气放出为止, 冷却后用稀盐酸调整 pH 值到 3, 降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 有大量白色沉淀析出, 采用抽滤漏斗收集析出的固体, 50 % 乙醇重结晶, 得到 2-氟-4-羟基苯甲酸。将 2-氟-4-羟基苯腈水解成酸后, 后面的合成步骤与 AcryBA 类似。

1b: 白色针状晶体, 产率 82 %。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 328, 2 507 ~ 2 940, 1 668, 1 618, 1 510, 1 462, 1 398, 1 272, 1 157。

AcryFBA: 白色晶体, 产率 74 %。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 072 ~ 2 561, 1 717, 1 673, 1 618, 1 515, 1 453, 1 410, 1 287, 1 206, 1 154。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.37 ~ 2.00 (m, 8H, alkyl protons), 4.12 ~ 4.33 (m, 4H, methylene), 5.94 ~ 5.97 (d, 1H, ethylene), 6.21 ~ 6.30 (q, 1H, ethylene), 6.51 ~ 6.56 (d, 1H, ethylene), 6.75 ~ 6.88 (d, 2H, Ar-H), 8.06 ~ 8.12 (d, 1H, Ar-H)。

2.4 合成 2, 6-二氟-4-(6'-(丙烯酰氧基)-己氧基)苯甲酸 (AcryDBA)

AcryDBA 的合成以 2, 6-二氟-4-羟基苯腈为原料, 合成步骤与 AcryFBA 类似。

1c: 白色针状晶体, 产率 60 %。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 373, 2 955 ~ 2 500, 1 681, 1 639, 1 575, 1 441, 1 286, 1 169。

AcryDBA: 白色晶体, 产率 71 %。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 086 ~ 2 543, 1 712, 1 687, 1 633, 1 573, 1 484, 1 453, 1 286, 1 212, 1 168。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.45 ~ 1.84

(m, 8H, alkyl protons), 3.97~4.20 (m, 4H, methylene), 5.81~5.84 (d, 1H, ethylene), 6.09~6.16 (q, 1H, ethylene), 6.38~6.43 (d, 1H, ethylene), 6.48~6.50 (d, 2H, Ar-H)。

2.5 氢键液晶的制备

所有氢键液晶的制备过程与(AcryBA)₂-BP

的制备过程相似:称量 0.058 4g (0.2 mmol) AcryBA 和 0.015 6 g (0.1 mmol) 4, 4'-联吡啶, 将它们混合后溶于 1.0 mL 四氢呋喃中,在 60 ℃ 搅拌 5 min,使它们完全溶解,待溶液冷却后,常温下挥发掉溶剂四氢呋喃,然后真空干燥 12 h 以上便可以得到氢键液晶。

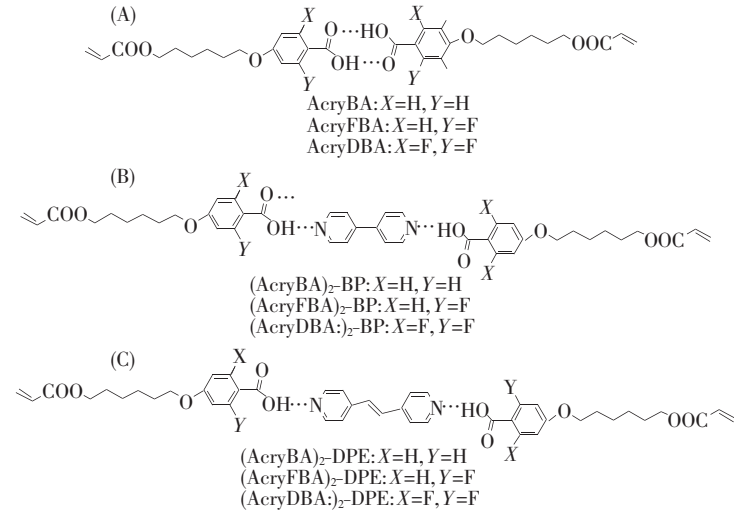


图 2 实验中合成的氢键液晶的分子结构。(a) 丙烯酸衍生的取代苯甲酸二聚体;(b) 基于 4, 4'-联吡啶(BP)的氢键液晶复合物;(c) 基于反式吡啶基乙烯(DPE)的氢键液晶复合物。

Fig. 2 Structures of the studied H-bonded liquid crystals (LCs). (A) Dimmer of the acrylate-capping substituted benzoic acids; (B) H-bonded LCs based on the 4, 4'-bipyridine (BP); (C) H-bonded LCs based on 4-[(E)-2-(pyridin-4-yl) vinyl] pyridine (DPE).

3 结果与讨论

在质子给体 AcryBA、AcryFBA 和 AcryDBA 的红外光谱中,有较宽的吸收谱带出现在约 2 550~3 200 cm⁻¹之间(图 3(a))。这表明给体羧酸中存在着很强的自身缔合,也就是羧酸以二聚体的形式存在;而在与质子受体 BP 或 DPE 自组装以后,该谱带消失,取而代之的分别是在以 2 450 cm⁻¹和 1 940 cm⁻¹为中心的弱吸收谱带,这表明复合物中形成了吡啶基团和羧酸基团间的分子间氢键。这两个氢键特征吸收峰越强,则复合物中氢键自组装诱导的分子结构越稳定。从图中可以看到基于 BP 的氢键液晶系列(图 3b)以及基元 DPE 的氢键液晶系列(图 3c)均存在较明显的氢键特征谱带,即,(AcryBA)₂-BP:2 492 cm⁻¹和 1 924 cm⁻¹; (AcryFBA)₂-BP:2 458 cm⁻¹和 1 949 cm⁻¹; (AcryDBA)₂-BP: 2 461 cm⁻¹和 1 941 cm⁻¹; (AcryBA)₂-DPE: 2 407 cm⁻¹和

1 916 cm⁻¹; (AcryFBA)₂-DPE:2 416 cm⁻¹和 1 920 cm⁻¹; (AcryDBA)₂-DPE: 2 398 cm⁻¹和 1 942 cm⁻¹。这说明本文的给体与受体之间匹配较好,通过自组装能够形成较稳定的氢键结构。另外质子给体的羰基吸收峰 1 720 cm⁻¹(AcryBA), 1 717 cm⁻¹(AcryFBA)和 1 711 cm⁻¹(AcryDBA)在氢键自组装后有一定的位置变化,在 BP 系列中分别移至 1 724 cm⁻¹((AcryBA)₂-BP), 1 725 cm⁻¹((AcryFBA)₂-BP), 1 724 cm⁻¹((AcryDBA)₂-BP);而在 DPE 系列中分别移至 1 717 cm⁻¹((AcryBA)₂-DPE), 1 721 cm⁻¹((AcryFBA)₂-DPE), 1 719 cm⁻¹((AcryDBA)₂-DPE)。这说明复合物中羰基受到了外部环境的影响,进而证明了羧基和吡啶基团间存在分子间氢键作用力。

氢键前驱体和氢键液晶的相转变行为主要是通过使用 DSC 和 POM 来研究的,其相转变数据如表 1 所示。前驱体中 AcryBA 不仅呈现向列相(图 4a),而且在低温下还呈现近晶相(图 4b);

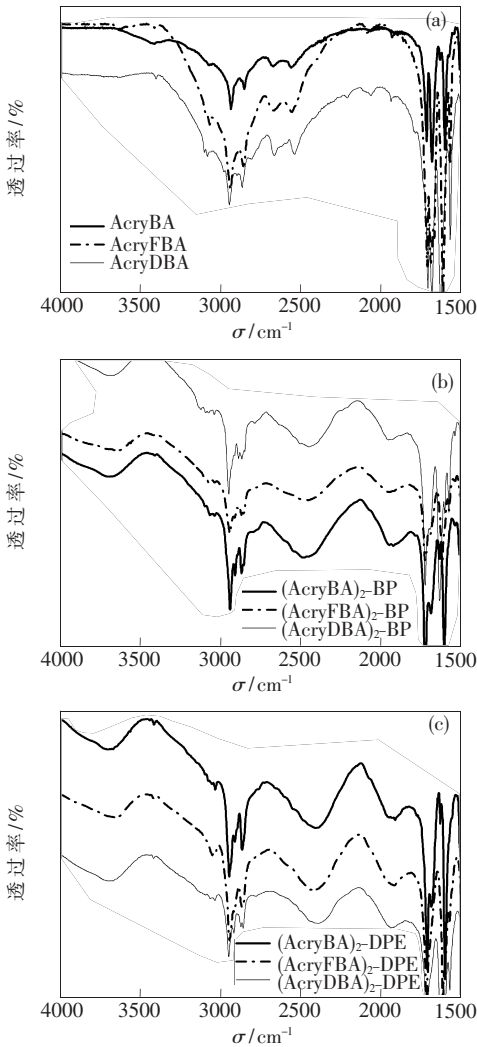


图 3 氢键液晶的红外光谱比较。(a) 丙烯酸衍生的取代苯甲酸二聚体；(b) 基于 4, 4'-联吡啶的氢键液晶；(c) 基于反式吡啶基乙烯的氢键液晶。

Fig. 3 Infrared spectroscopy of the H-bonded LCs. (a) The dimmer of the acrylate-capping substituted benzoic acids; (b) H-bonded LCs based on BP; (c) H-bonded LCs based on DPE.

AcryFBA 则只表现向列相；而 AcryDBA 和 BP 以及 DPE 都属于非液晶化合物。然而质子给体与质子受体在自组装后，所得的复合体在相转变行为上有所变化。AcryBA 与 BP 以及 DPE 组装后仍具有液晶相，而且中间相范围得到了拓宽；AcryFBA 和 BP 以及 DPE 组装后也呈现液晶相，如图 4(c) 所示；但是由 AcryDBA 与质子受体组装形成的氢键复合体不具备液晶相，如图 4(d) 所示。

从图 5 可以看到组装后的氢键液晶与前驱体在液晶行为方面有很大的不同，说明在刚性液晶基元上的氟原子以及液晶基元长度对氢键液晶的性能影响很大。氟取代基明显地抑制了氢键液晶复合物的液晶性能，比如缩短中间相的温度区间，

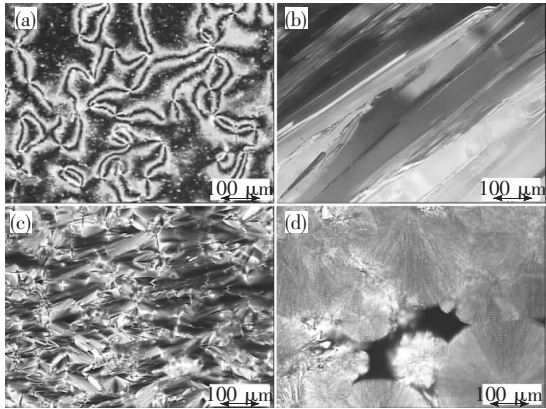


图 4 氢键前驱体和氢键复合体的偏光显微镜照片。(a) 105 °C, AcryBA; (b) 90 °C, AcryBA; (c) 100 °C, (AcryFBA)₂-DPE; (d) 86 °C, (AcryDBA)₂-BP.

Fig. 4 Optical textures of the H-bond precursors and the H-bonded LCs. (a) 105 °C, AcryBA; (b) 90 °C, AcryBA; (c) 100 °C, (AcryFBA)₂-DPE; (d) 86 °C, (AcryDBA)₂-BP.

表 1 氢键前驱体和氢键液晶的相转变数据

Table 1 Phase transition temperature and the enthalpy of the H-bond precursors

化 合 物	相转变温度 (°C) 和焓变数据 (J/g)
BP	Cr112.0I
DPE	Cr152.0I
AcryBA	Cr 88.03(70.87)S102.94(0.83)N111.43(3.22)I
AcryFBA	Cr 65.8(42.03)N89.3(0.60)I
AcryDBA	Cr83.6(78.80)
(AcryBA) ₂ -BP	Cr78.13(6.06)S94.95(56.48)N128.81(18.30)I
(AcryFBA) ₂ -BP	Cr73.95(8.68)S80.58(15.74)N105.56(7.83)I
(AcryDBA) ₂ -BP	Cr87.15(75.28)I
(AcryBA) ₂ -DPE	Cr116.39(54.05)N142.56(8.80)I
(AcryFBA) ₂ -DPE	Cr112.35(43.42)N125.48(4.42)I
(AcryDBA) ₂ -DPE	Cr109.66(98.54)I

Cr: 晶态; S: 近晶态; N: 向列态; I: 各向同性态. () 中的数值为焓变数据。

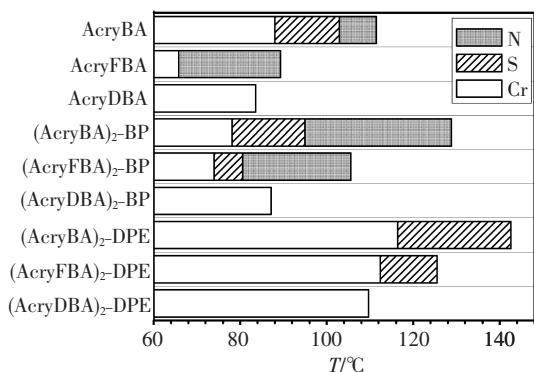


图 5 氢键液晶的相转变柱状图比较

Fig. 5 Temperature transition of the studied H-bonded LC complexes

降低氢键复合体的熔点和清亮点等。通过模拟计算氢键液晶中 C—C, C=C, C—H 和 C—F 的键长和键角,可以得到质子给体以及氢键复合体的分子宽度:AcryBA 约为 0.437 nm, AcryFBA 约为 0.456 nm,而 AcryDBA 则为 0.475 nm。这说明氟取代基由于增加了液晶分子的宽度,导致分子的长径比降低,进而降低氢键复合体的液晶性能。从另外一个角度来看,氟原子也有可能参与构筑氢键组装体,使得分子间作用力提高,进而限制了分子的自由度。较强的分子间氢键作用力势

必会造成氢键液晶分子的微观流动性受到限制,而在宏观上则表现为液晶相区间的变窄甚至丧失。另外,给体羧酸在与 DPE 组装形成较长的液晶基元时,增加了氢键复合体的熔点以及清亮点,而对拓宽中间相温度范围效果不明显,甚至会压缩氢键复合体的液晶相。这可能是为使氢键复合体系自由能最低,较长的氢键液晶分子容易倾向于层层排列,从而导致复合体性的规整度提高,在宏观相变行为上表现为容易出现近晶态(如 (AcryBA)₂-DPE 和 (AcryFBA)₂-DPE),甚至晶态((AcryDBA)₂-DPE)。另外,柔性链末端上的丙烯酸酯容易在高温下聚合或者遭到破坏,也可能影响氢键复合体的液晶行为。

4 结 论

合成和表征了 3 种丙烯酸酯封端的氟取代苯甲酸以及对应的基于 4, 4'-联吡啶和反式吡啶基乙烯的双氢键液晶。研究结果表明,由于增加了液晶分子的宽度,刚性液晶基元上的氟取代基会降低氢键液晶分子的长径比,从而对氢键复合体的呈现液晶相有不利影响。末端丙烯酸酯氧基的引入以及增加诱导液晶基元的长度则会提高液晶分子的长度和规整性,从而提高氢键液晶复合体的相转变温度。

参 考 文 献:

- [1] Kato T, Mizoshita N K, Ishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2006, 45(1):38-68.
- [2] Kato T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures [J]. *Science*, 2002, 295(5564):2414-2418.
- [3] Kato T, Frechet J M J. A new approach to mesophase stabilization through hydrogen bonding molecular interactions in binary mixtures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111(22):8533-8534.
- [4] 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):378-381.
- [5] Mallia V A, Das S. Synthesis and studies of some cholest-5-en-3-ol-(3b)[4-phenylpyridylazo] carbonate-containing supramolecular hydrogen-bonded mesogens [J]. *Liq. Cryst.*, 2001, 28(2):259-264.
- [6] Schadt M. Liquid crystal materials and liquid crystal displays [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1997, 27(1):305-379.
- [7] 李娟利,李建,杜渭松,等. 含氟三环类液晶单体的介晶性研究[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(1):9-14.
- [8] 张兴,唐洪,杨增家. 二氟甲氧基苯酚酯类液晶的合成[J]. *液晶与显示*, 2008, 23(4):409-411.
- [9] 黄梅,陈建华,陶晓春,等. 含氟反式环己基联苯液晶的合成[J]. *液晶与显示*, 2007, 22(2):124-128.
- [10] 胡明刚,安忠维,李建. 侧向邻二氟取代联苯类液晶的相变研究[J]. *液晶与显示*, 2007, 22(2):151-155.
- [11] Guittard F, Taffin de Givenchy E, Geribaldi S, et al. Highly fluorinated thermotropic liquid crystals:an update [J]. *J. Fluorine Chem.*, 1999, 100(1-2):85-96.
- [12] Huh I K, Kim Y B. Fluoro-isothiocyanated liquid crystal materials with high dielectric anisotropy and voltage

holding ratio [J]. *Japan. J. Appl. Phys.*, 2002, 41:6466-6470.

[13] Wei Qiang, Shi Lin, Yuan Xiao-tao, *et al.* Synthesis and phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystalline complexes of allyloxybenzoic acid compounds with 4,4'-bipyridine [J]. *Liq. Cryst.*, 2007, 34(7):855-860.

[14] He Wan-li, Pan Guo-hui, Yang Zhou, *et al.* Wide blue phase range in a hydrogen-bonded self-assembled complex of chiral fluoro-substituted benzoic acid and pyridine derivative [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(20):2050-2053.

Preparation and Investigation of Acryloxy-Capping Substituted Hydrogen-Bonded Liquid Crystals

HE Wan-li¹, CAO Hui¹, ZHANG Xiao-guang^{1,2}, YANG Guang-da², YANG Zhou¹, YANG Huai¹

(1. *Department of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China, E-mail: yanghuai@mater.ustb.edu.cn;*

2. *National Laboratory of Electro-Optics System Technology, Sanhe 065201, China)*

Abstract

Three kinds of acryloxy-capping substituted benzoic acid compounds were synthesized and characterized; the corresponding symmetric hydrogen-bonded liquid crystals (H-bonded LCs) based on 4, 4'-bipyridine (BP) or 4-((E)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)pyridine (DPE) were prepared. The structure of precursors as well as the H-bond structures were confirmed by the ¹H nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The mesogenic behavior of the H-bonded complexes was demonstrated by the polarizing optical microscopy (POM) and the differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the fluoro substituent on the mesogenic core made the molecular width increased and thus the aspect ratio of the molecular decreased, therefore it could weaken the mesogenic behaviors of the H-bonded LCs such as decreasing the melting point as well as the clear point. Additionally, the introduction of terminal acryloxy group and the increase of induced rigid core could enhance the molecular length and regularity, resulting in the increase of phase transition temperatures of the complexes.

Key words: liquid crystal; hydrogen bond; acryloxy-capped; fluoro-substitution; self-assembly

作者简介:何万里 (1980—), 男, 四川宜宾人, 博士研究生, 研究方向为液晶材料的合成及性能研究;

杨槐 (1965—), 男, 辽宁大连人, 教授, 研究领域为液晶材料以及功能高分子材料。