

文章编号: 1007-2780(2010)02-0161-05

三苯环香蕉形液晶的合成和表征

马青兰, 黄远明*

(云南师范大学 物理与电子信息学院, 云南 昆明 650092, E-mail: mql2008ky@126.com)

摘 要: 通过脂肪酸和三苯环化合物 1,3-phenylene bis(4-hydroxybenzylideneamine) 的酯化反应合成了对称的同系物三苯环香蕉形分子化合物 N,N-bis(4-(alkylcarbonyloxyl) benzylidene) benzene-1,3-diamine, 其末端酯基尾链中的碳原子数为 1~12。用偏光显微镜和差示扫描量热分析法对所合成的三苯环香蕉形分子化合物进行了细致的表征。结果表明: 这些三苯环香蕉形分子化合物在第二次升温 and 第二次降温过程中均能够形成液晶相, 其香蕉相分别在 187~218 °C (升温) 和 120~179 °C (降温) 之间形成。

关 键 词: 香蕉形液晶; 三苯环; 弯曲中心; 香蕉相

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Three-Benzene-Ring Banana-Shaped Liquid Crystals

MA Qing-lan, HUANG Yuan-ming*

(College of Physics & Electronic Information, Yunnan Normal University,
Yunnan 650092, China, E-mail: mql2008ky@126.com)

Abstract: A homologous series of three-benzene-ring containing bent-core compounds N,N-bis(4-(alkylcarbonyloxyl) benzylidene) benzene-1,3-diamine were synthesized by esterifying aliphatic acids with the three-benzene-ring containing bent-core 1,3-phenylene bis(4-hydroxybenzylideneamine), the number of carbon atoms in their two symmetric terminal arms is from 1 to 12. The mesomorphic properties of the homologous series of the three-benzene-ring containing bent-core compounds were characterized by means of polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry. The results have demonstrated that the three-benzene-ring containing bent-core compounds can form mesophases.

Key words: banana-shaped liquid crystal; three-benzene rings; bent core; banana phase

1 引 言

弯曲中心的香蕉形液晶由于其独特的铁电或反铁电转变特性而在现代科技中有着重要的地位, 可以广泛地应用于液晶显示与电子调谐有机

光发射等领域。为了分析香蕉形液晶分子的结构对其中介相特性和相转变温度的影响, 目前已经研究了大约一千多种香蕉形液晶分子。研究表明, 弯曲中心的刚性链的结构以及分子末端尾链的结构对液晶的中介相特性和相转变温度产生

收稿日期: 2009-09-25; 修订日期: 2009-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(No. 10674091); 国家教育部资助海外归国学者科学研究基金(No. 2005-546); 国家教育部重点研究项目基金(No. 206110); 云南省青年科学基金项目基金(No. 2008PY058); 云南省自然科学基金(No. 2008CD110)

作者简介: 马青兰(1981—), 女, 山西吕梁人, 硕士研究生, 主要从事光电材料方面的研究。

* 通讯联系人, E-mail: dongshanisland@126.com

影响^[1-6]。据资料显示,四苯环、五苯环、六苯环和七苯环香蕉形分子化合物大部分都能形成香蕉相,那么三苯环香蕉形分子化合物能形成中介相吗?为了回答这个问题,唐艳红等^[7]合成了一个三苯环香蕉形分子化合物 *m*-bis(4-*p*-octoxs-ryrenyl)benzene,而黄远明等^[8]又合成了另一个三苯环香蕉形分子化合物 1,3-phenylene-bis(4-methoxy-benzylidene amine)。然而,他们的结果都表明这样的三苯环香蕉形分子化合物不能形成香蕉形中介相。

为了进一步回答三苯环香蕉形分子化合物能否形成中介相这个问题,本文报道了同系物三苯环香蕉形分子化合物 *N,N*-bis(4-(alkylcarbonyloxy) benzylidene) benzene-1,3-diamine 的合成和表征。在这个系统化的研究中,弯曲中心的刚性链是由三个苯环和两个苕叉基连接在一起构成的,末端酯基尾链的长度随碳原子数目的增加而增长。当末端酯基尾链中碳原子的数目从 1 增加到 12 时,得到了一系列对称的香蕉形分子化合物 *N,N*-bis(4-(alkylcarbonyloxy) benzylidene) benzene-1,3-diamine。采用偏光显微镜和差示扫描量热分析法对所合成的三苯环香蕉形化合物进行了细致的表征,结果表明,这一系列三苯环香蕉形分子化合物均能够形成液晶相。

2 实 验

通过脂肪酸和三苯环化合物 1,3-phenylene bis(4-hydroxybenzylideneamine) 的酯化反应合成了对称的同系物三苯环香蕉形分子化合物 *N,N*-bis(4-(alkylcarbonyloxy) benzylidene) benzene-1,3-diamine。分析纯试剂间苯二胺(1,3-phenyl-diamine)、脂肪酸、对羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde)、二环己基碳二亚胺(1,3-dicyclohexylcarbodiimide)和 4-二甲基氨基吡啶(dimethylaminopyridine) 分别由天津 Alfa Aesar 化学有限公司和上海国药化学试剂有限公司提供。随着脂肪酸中碳原子数目从 1~12 的增加,得到了 12 个三苯环香蕉形分子化合物,然后使用重结晶和硅胶柱色谱法提纯所合成的三苯环香蕉形分子化合物,得到了对称的同系物三苯环香蕉形分子化合物,其产率都超过了 31%。

采用核磁共振仪(Bruker DRX-500 MHz)对所合成的同系物三苯环香蕉形分子化合物的结

构进行了细致的分析。用紫外可见吸收光谱仪(天津港东)测量了三苯环香蕉形液晶的光吸收特性,用质谱仪(日本岛津)测量了荷质比。使用差示扫描量热分析仪(南京大展)对这一系列化合物的相变特性进行了细致的表征,升温速率为 10 ℃/min,降温速率为 14 ℃/min。之所以升温速率和降温速率不同,是因为想研究升、降温的快慢对香蕉相形成的影响。此前研究过降温速率为 10 ℃/min 的情况,结果表明,在降温速率为 14 ℃/min 的条件下测得的相变特性与降温速率为 10 ℃/min 条件下测得的相变特性没有明显的差别。使用毛细管法分别将少量的合成产物灌入 12 个液晶盒中,液晶盒的厚度均为 10 μm。偏光显微镜(中国三心爱华)记录了三苯环香蕉形液晶的偏光显微织构,同时使用一个热台调节香蕉形液晶的温度。

3 结果与讨论

图 1 为三苯环香蕉形分子化合物 *N,N*-bis(4-(alkylcarbonyloxy) benzylidene) benzene-1,3-diamine 的合成和分子结构。显然,这些三苯环香蕉形分子化合物的分子结构是新的,三个苯环和两个苕叉基连接在一起构成弯曲中心的刚性链,末端烷基链通过酯基与苯环连接。虽然末端烷基链中的碳原子数目从 1~12 变化,但是它们弯曲中心的刚性链结构是不变的。以尾链上含有 8 个碳原子的三苯环香蕉形分子化合物为例,它的

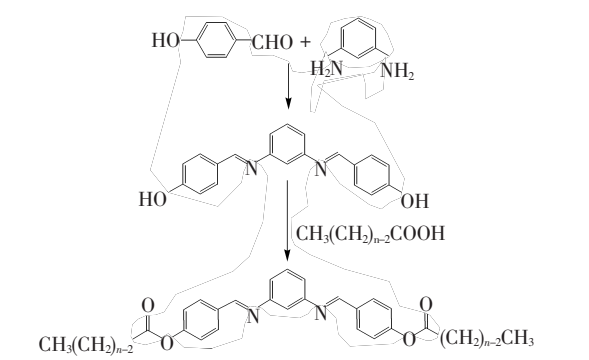


图 1 三苯环香蕉形液晶分子化合物 (*N,N*-bis(4-(alkylcarbonyloxy) benzylidene) benzene-1,3-diamine) 的合成和分子结构

Fig. 1 Synthetic route and molecular structure of the three-benzene-ring containing bent-core compound *N,N*-bis(4-(alkylcarbonyloxy) benzylidene) benzene-1,3-diamine

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.50 (2H, s, $2\text{CH}=\text{N}$), 7.00~7.65 (12H, $12\text{Ar}-\text{H}$), 4.05 (4H, t, 2OCH_2), 1.05 (6H, t, 2CH_3), 1.13~1.94 (20H, 10CH_2)。因为香蕉形弯曲中心是共轭的,所以所合成的三苯环香蕉形分子化合物在紫光区都有较强的吸收。以尾链上含有 4 个碳原子的三苯环香蕉形分子化合物为例,它的紫外吸收波长 $\lambda_{\text{max}}=380\text{ nm}$,用质谱仪测得其荷质比 $m/z=456$ 。

图 2 是三苯环香蕉形分子化合物在第二次循环加热和冷却时的差示扫描量热分析曲线。差示扫描量热分析表明,这一系列三苯环香蕉形分子化合物能够形成中介相。在第二次加热过程中,这一系列三苯环香蕉形分子化合物的中介相温度范围为 $187\sim218\text{ }^\circ\text{C}$;而在第二次降温过程中,它们的中介相温度在 $120\sim179\text{ }^\circ\text{C}$ 。表 1 记录了这一系列三苯环香蕉形分子化合物在第二次降温

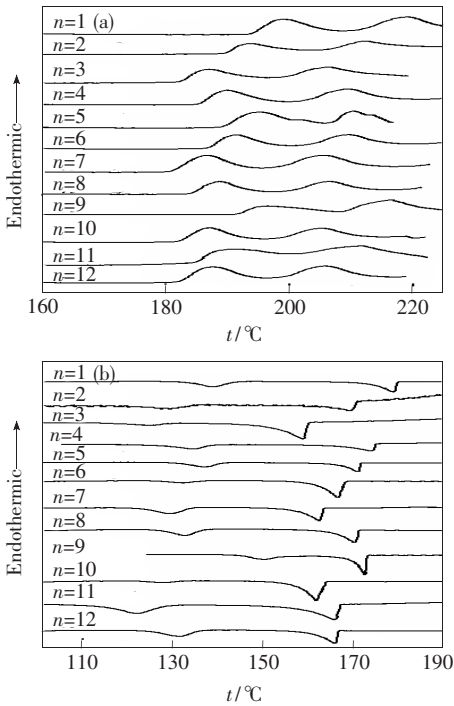


图 2 三苯环香蕉形分子化合物(N, N-bis(4-(alkylcarbonyloxy)benzylidene)benzene-1,3-diamine)在第二次循环加热(a)和冷却(b)时的差热扫描量热分析曲线

Fig. 2 Differential scanning calorimetric curves of the three-benzene-ring containing bent-core compound N, N-bis(4-(alkylcarbonyloxy)benzylidene)benzene-1,3-diamine for the second heating (a) and cooling (b)

表 1 末端酯基链中碳原子数目的变化对三苯环香蕉形分子化合物在第二次循环降温过程中相变温度的影响

Table 1 Effect of the number of carbon atoms in symmetric terminal arms on the phase transition temperatures of the three-benzene-ring containing bent-core compounds in the second cooling process

<i>n</i>	<i>K</i>	<i>t</i> ($^\circ\text{C}$)	Banana phases	<i>t</i> ($^\circ\text{C}$)	I
1	•	139	•	179	•
2	•	128	•	170	•
3	•	125	•	160	•
4	•	136	•	167	•
5	•	136	•	172	•
6	•	132	•	162	•
7	•	130	•	162	•
8	•	132	•	170	•
9	•	150	•	172	•
10	•	128	•	162	•
11	•	120	•	167	•
12	•	132	•	166	•

过程中的相转变温度与末端酯基链中碳原子数目的关系。

香蕉形液晶的 B_1 相具有二维矩形结构,通常 B_1 相的偏光显微镜织构显示为小棒状形的 Mo-saic 织构,并且容易出现在降温过程中^[9,10],而本系列的三苯环香蕉形分子化合物却在第二次升温 and 第二次降温过程中都显示了 B_1 相。以末端酯基尾链上含有 2 个碳原子的三苯环香蕉形分子化合物为例,大约在 $192\text{ }^\circ\text{C}$ 时,香蕉形液晶分子呈各向异性的结构。随着温度的升高,香蕉形液晶分子的晶体相向液晶相转变的核点出现并快速扩散生长。图 3 是在第二次升温过程中观察到的三苯环香蕉形分子化合物的偏光织构图。偏光显微镜实验表明,三苯环香蕉形液晶分子在第二次升温过程中能够形成香蕉相,其香蕉相像 B_1 相的 Mo-saic 织构,而且这种 Mosaic 织构是在 $187\sim218\text{ }^\circ\text{C}$ 的中介相温度范围内形成的。

以末端酯基尾链上含有 4 个碳原子的三苯环香蕉形分子化合物为例,大约在 $176\text{ }^\circ\text{C}$ 时,香蕉形液晶分子为各向同性的熔体。随着温度的降低,

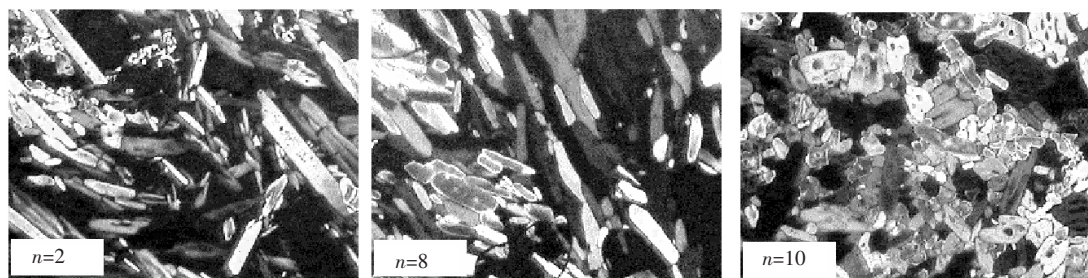


图 3 在偏光显微镜下观察到的三苯环香蕉形分子化合物在第二次升温过程中的 Mosaic 织构

Fig. 3 Mosaic textures observed by polarized optical microscopy in the heating scans for the three-benzene-ring containing bent-core LCs

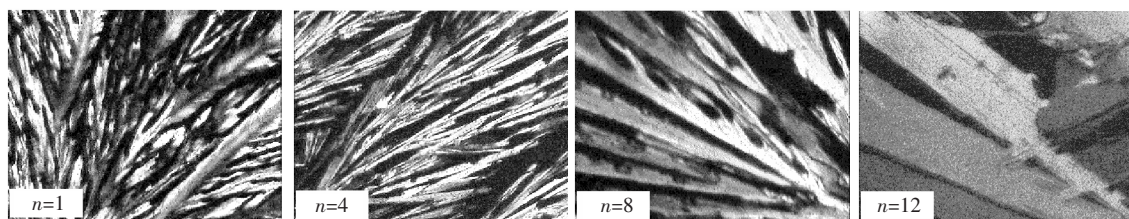


图 4 在偏光显微镜下观察到的三苯环香蕉形分子化合物在第二次降温过程中的树叶子织构

Fig. 4 Leaf-like textures observed by polarized optical microscopy in the cooling scans for the three-benzene-ring containing bent-core LCs

香蕉形液晶分子的成核点出现并快速分形生长^[11]。图 4 显示了在第二次降温过程中从三苯环香蕉形液晶分子的各向同性态分形生长的香蕉相织构。偏光显微镜实验表明,所分形生长的树叶状结构是在 120~179 °C 的中介相温度范围内形成的。明显与升温过程中记录的 Mosaic 织构不同,其香蕉相看起来像 B₁ 相的树叶子结构。根据偏光显微镜记录的香蕉相织构判断:这一系列三苯环香蕉形液晶的中介相是 B₁ 相。但要精确地判断所观察到的中介相是否为 B₁ 相,还需要借助 X-射线衍射仪对三苯环香蕉形液晶的中介相进行细致的表征。

4 结 论

通过脂肪酸和三苯环化合物 1,3-phenylene-bis (4-hydroxybenzylideneamine) 的酯化反应,合成了对称的同系物三苯环香蕉形分子化合物 N, N-bis (4-(alkylcarbonyloxy) benzylidene) benzene-1,3-diamine。当末端酯基尾链中的碳原子数目从 1 增加到 12 时,得到了 12 个对称的香蕉形液晶分子化合物。使用偏光显微镜和差热扫描量热分析法对所合成的三苯环香蕉形分子化合物进行了细致的表征。结果表明,该系列三苯环香蕉形分子化合物能够形成液晶相。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] Walba D M, Korblova E, Shao R, et al. A ferroelectric liquid crystal conglomerate composed of racemic molecules [J]. *Science*, 2000, 288: 2181-2184.
- [3] Huang Y M, Chen L, Zhou F F, et al. Voltage-induced Flow Instability and Turbulence in Banana-shaped Liquid Crystal [C]// *New Trends in Fluid Mechanics Research*, Beijing: Tsinghua University Press & Springer, 2007: 61-64.
- [4] Huang Y M. Photosensitive banana-shaped antiferroelectric liquid crystal [C]// *Trends in Optics and Photonics Series: Photorefractive Effects, Materials and Devices*, Washington USA: Optical Society of America, 2005:

288-293.

[5] Huang Y M, Zhai B G. Electronic structure calculation of banana-shaped liquid crystals [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 2009, 510:214-222.

[6] Huang Y M, Zhai B G, Zhou F F. Effects of photo-irradiation on the optical properties and electronic structures of an azo-containing bent-core liquid crystal [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 2009, 510:34-42.

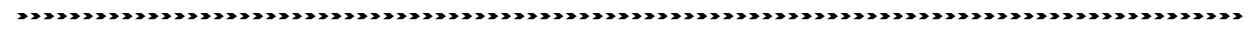
[7] Tang Y, Mei C, Li S,*et al.* Synthesis and characterization of a three-ring bent-core compound [J]. *Chin. Sci. Bull.* , 2005, 50(17):1849-1853.

[8] Huang Y M, Zhou F F, Zhai B G. Fabrication of organic groove-free gratings [J]. *Acta Optica Sinica* , 2009, 29: 1160-1162.

[9] Achten R, Cuypers R, Giesbers M,*et al.* Asymmetric banana-shaped liquid crystals with two different terminal alkoxy tails [J]. *Liq. Cryst.* , 2004, 31:1167-1174.

[10] Achten R, Cuypers R, Giesbers M,*et al.* Non-symmetric bent-core mesogens with one terminal vinyl group [J]. *Liq. Cryst.* , 2005, 32:277-285.

[11] Huang Y M, Zhai B G. Fractal features of growing aggregates from isotropic melt of a chiral bent-core liquid crystal [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 2009, 511:337-347.



欢迎订阅 2010 年《液晶与显示》

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国液晶学科和显示技术领域中的唯一的综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以创新性、综合性、实用性为办刊特色,内容丰富,涵盖面广,信息量大,可读性强,既是启迪科技人员开拓创新思路的参考期刊,又是从事液晶和显示技术研究与开发的广大科技人员、大专院校师生及相关领域的科技工作者进行学术交流的论坛,也是图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40.00 元,全年 240.00 元,国内外公开发行。国内邮发代号:12—203,国内读者可在当地邮局订阅;也可通过“全国非邮发报刊联合发行部”订阅(地址:天津市大寺泉集北里别墅 17 号,邮编 300385),本刊的代号为:5074。国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅(地址:北京 399 信箱,邮编:100044),国外发行代号:4868BM。同时,《液晶与显示》编辑部将竭诚为广大读者服务,随时办理订阅。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所	
《液晶与显示》编辑部	邮 编:130033
电 话:0431-86176059 0431-84613406	传 真:0431-84695881
E-mail: yjxs@ciomp. ac. cn; yjyxs@126. com	http://www. yjyxs. com