

文章编号: 1007-2780(2011)06-0727-06

基于异烟酸酯类衍生物的超分子盘状液晶构建

崔晓鹏¹, 王磊¹, 黄琪¹, 何万里¹,
刘涛¹, 柳青², 杨洲¹, 杨槐^{1*}

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

2. 中国乐凯胶片集团公司研究院, 河北 保定 071054)

摘 要: 将异烟酸酯类棒状小分子代替苯乙烯基吡啶作为质子受体; 与对称型盘状质子供体间苯三酚形成了氢键复合超分子盘状液晶结构。通过红外光谱和变温红外光谱表征了氢键的存在及稳定性, 并通过 POM 和 DSC 研究了复合体系的相转变行为, 通过变温 XRD 详细表征了中间相结构。研究表明, 酯键代替乙烯基链接键能够在不影响分子间氢键稳定性的情况下降低体系的有序度, 从而得到有序度较低的盘状向列相中间相。

关 键 词: 超分子; 氢键; 异烟酸; 盘状液晶; 盘状向列相

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20112606.0727

Supramolecular Discotic Liquid Crystals Formed by Hydrogen Bonding of Isonicotinic Acid Derivatives

CUI Xiao-peng¹, WANG Lei¹, HUANG Qi¹, HE Wan-li¹,
LIU Tao¹, LIU Qing², YANG Zhou¹, YANG Huai^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing,

Beijing 100083, China, E-mail: xiaopeng_cc@163.com;

2. China Lucky Film Cooperation, Baoding 071054, China)

Abstract: As a proton acceptor, rod-like isonicotinic acid derivatives could form hydrogen bonds with symmetrical disc-like core phloroglucinol and obtain a supramolecular discotic liquid crystal structure. Temperature dependent FT-IR was used to study the thermal stability of the complexes at the aid of DSC and POM, and the phase structures were confirmed by using X-ray diffraction technique. The results show that the ester-linked bond can reduce the order degree of H-bonded system and induce discotic nematic liquid crystals.

Key words: supramolecule; hydrogen bond; isonicotinic acid derivatives; discotic liquid crystal; discotic nematic

收稿日期: 2011-04-27; 修订日期: 2011-06-06

基金项目: 国家科技支撑计划(No. 2007BAE31B02); 国家杰出青年科学基金(No. 51025313); 国家自然科学基金(No. 50973010, 51043012, 50803005); 北京市科技计划(No. D090803044209001); 中国博士后科学基金(No. 20100470205); 国家自然科学基金青年科学基金(No. 61007016)

作者简介: 崔晓鹏(1981—), 男, 山东临沂人, 博士研究生, 主要从事液晶显示器用光学功能薄膜的开发。

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

1 引 言

作为液晶家族的新成员,盘状液晶分子自 1978 年被发现以来^[1],以其新颖特性和应用获得了广泛的研究和关注。盘状液晶分子在液晶相时,更倾向于通过分子自组装形成柱状相,因此在沿柱方向具有更高的电子传输率,在有机电子传输器件、场发射晶体管、光电太阳能器件等方面具有很好的应用前景^[2-6]。

不同基元通过分子间作用力可以形成超分子聚集体,为构建功能聚集体提供了很好的分子构建工具,拓宽了功能分子的应用视野^[7-16]。而超分子盘状液晶结构的构建将赋予盘状液晶更好的功能性,拓宽盘状液晶在分子器件方面的应用^[17-21]。

基于功能基团引入的分子设计可以为超分子盘状液晶结构的构建提供很多选择,但是引入的极性基团通常具有较强的相互作用,在进行超分子自组装过程中有可能得不到所期望的超分子结构。如间苯甲酸作为质子给体的复合体系中,看似具有很好的盘状结构,在自组装过程中却由于间苯甲酸的结晶性过强而无法实现超分子组装^[22]。在已有的报道中,比较成熟的超分子盘状液晶的盘状质子给体是吡嗪盘核衍生物^[23-28],这些研究所使用的质子受体都是烷氧基苯甲酸系列衍生物,它们可以和盘状质子给体形成双氢键链接的稳定超分子盘状结构,极大地限制了超分子结构的组件结构;同时更大的一个限制因素是,该系列衍生物通常都具体有较高的熔点,并且在熔点以上具有较高的黏度,直接导致所获得超分子盘状液晶的相转变温度较高。在小分子超分子液晶构建研究中,苯甲酸与吡啶基团是常用的给体和受体^[10-16],也有尝试利用苯酚与吡啶基团进行超分子组装^[29-30]的,但将这一体系引入到超分子盘状结构构建中的较少。Jae Young Jho 等^[31]首次报道了间苯三酚作为质子给体盘核与烷基苯乙炔基吡啶形成氢键超分子结构,并获得了盘状柱状相中间相;质子受体选择苯乙烯基吡啶类虽然能够获得较强的氢键作用力,却增强了分子排列的有序度,不容易得到有序度较低的液晶中间相,同时还具有光和热不稳定等局限性。因此,选择光和热稳定的质子受体,能够在获得稳定的氢键作用的同时降低分子间相互作用力,从而获得具

有较低有序度的盘状液晶中间相,对超分子盘状液晶结构的深入研究和应用具有很重要的意义。

基于已有苯乙烯基吡啶衍生物的分子结构,我们期望在不减弱共轭作用的同时选择合适基团代替乙烯链接基团,从而获得更适宜的超分子盘状液晶的质子受体。为此,本文选择酯键代替乙烯基团设计合成了反式-4-烷基环己基苯酚异烟酸酯(PPI),通过端基吡啶基团与质子给体盘核间苯三酚(PG)的氢键构建超分子盘状液晶结构,并通过红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)研究了复合体系的相转变行为,通过 X 射线衍射分析对诱导形成的盘状液晶中间相予以了确认。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

异烟酸、氯化亚砷、反式-4-丙基环己基苯酚和间苯三酚由国药集团化学试剂有限公司提供,其他原料均为常见的分析纯试剂(北京化学试剂公司)。质子受体的合成及超分子结构的构建如图 1 所示。

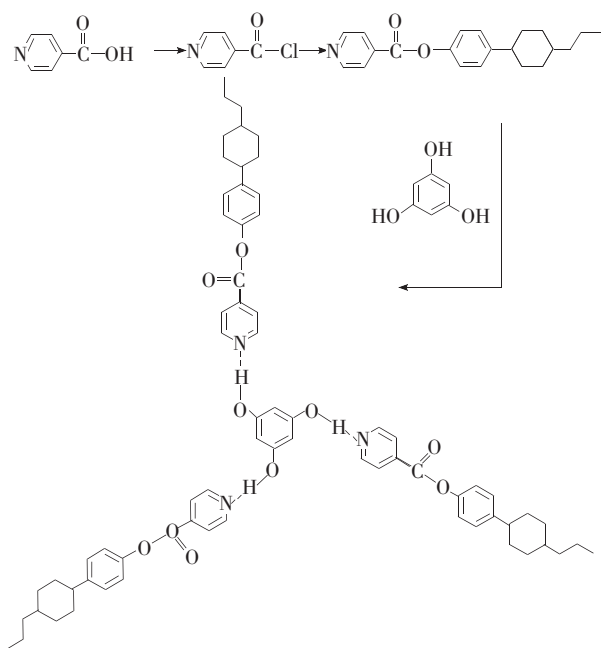


图 1 质子受体的合成路线及超分子结构的构建

Fig. 1 Synthetic route of the proton donor and construction of supramolecular structure

采用 Nicolet 510P 型红外光谱仪(KBr 压片法)、Bruker DMX-400 型核磁共振仪(CDCl₃ 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 LT S350 型热台的 Nicolet 510P 型红外光谱仪、带 Linkam Scientific S350 型热台的 Olympus BX-51 型偏光显微镜和 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、相转变温度进行了测定,变温 X 射线衍射分析实验通过 Philips 1700 型 X 射线衍射分析仪以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速度在清亮点以下的降温过程中测定。

2.2 合成反式-4-丙基环己基苯酚异烟酸酯

向 250 mL 烧瓶中加入异烟酸(15 g, 0.12 mol)、氯化亚砷(10 mL)、5 滴 DMF, 常温下反应 20 h 后回流 1 h, 减压蒸掉过量的氯化亚砷, 加入 20 mL 四氢呋喃洗涤, 继续减压蒸发掉残余的氯化亚砷。加入冷石油醚 100 mL, 抽滤得到白色固体产物异烟酰氯, 真空干燥后备用。将所得异烟酰氯与 14.00 g (0.064 mol) 反式-4-丙基环己基苯酚、50 mL 三乙胺和干燥四氢呋喃(300 mL)加入 500 mL 烧瓶中, 常温反应 24 h。抽滤掉无机盐, 减压蒸发掉溶剂, 用乙酸乙酯重新溶解固体, 加入活性碳脱色重结晶, 再用正己烷重结晶一次, 抽滤, 烘干, 便可得到反式-4-丙基环己基苯酚异烟酸酯的白色针状晶体 15.74 g, 产率 79.5%。

FT-IR (KBr) ν : 2 918, 2 848, 1 739, 1 564, 1 508, 1 446, 1 409, 1 277, 1 203, 1 087, 967, 874, 822, 758, 701, 548 cm^{-1} 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.90~0.94 (t, 3H), 1.06~1.94 (m, 13H), 2.49~2.52 (t, 1H), 7.13~7.30 (dd, 4H), 8.02~8.03 (d, 2H), 8.86~8.90 (d, 2H)。

2.3 氢键复合体系的制备

按摩尔比 1:3 分别称取一定量的 PG 和 PPI, 将它们混合溶解于四氢呋喃中, 加热搅拌一定时间使它们完全溶解, 常温下缓慢挥发四氢呋喃溶剂, 然后置于真空干燥箱内 24 h 以上, 便得到氢键复合体系。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

间苯三酚/反式-4-丙基环己基苯酚异烟酸酯氢键复合体, 即 PG/PPI 氢键复合体中氢键的存在可以通过对相对应的给体(间苯三酚)和氢键复合体的红外光谱之间的差异得以确认, 如图 2(a)

所示。间苯三酚在 $2\ 556\sim3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 有一个宽羟基吸收谱带, 因为间苯三酚在分子间形成了分子间氢键。而在与 PPI 自组装以后, PG/PPI 氢键复合体的红外谱图中, 这个强而宽的羟基吸收谱带轻度减弱并向低波数位置发生了移动, 并且分别出现了以 $2\ 642\text{ cm}^{-1}$ 为中心的弱吸收谱带。这个弱的吸收峰为羟基和吡啶基发生氢键结合的特征峰, 它的出现表明复合体中形成了吡啶基团和羟基基团间的分子间氢键结合。

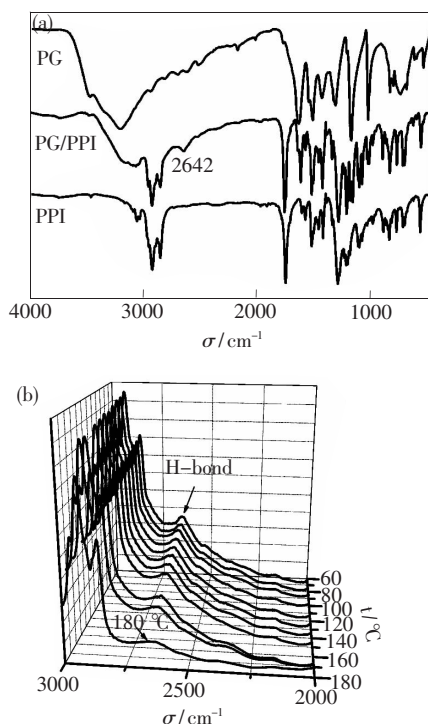


图 2 (a) PG、PPI 及 PG/PPI 氢键复合体系的红外光谱及(b)变温红外光谱。

Fig. 2 (a) FT-IR transmission spectra of 5 PG, PPI and PG/PPI complex; (b) Temperature dependent FT-IR transmission spectra of PG/PPI complex.

为更好地了解此氢键液晶复合体的中间相性质, 采用变温红外方法对此 PG/PPI 氢键复合液晶进行了测试。图 2 (b) 是关于 PG/PPI 的氢键部分的红外光谱图, 从图中可知, 当温度从室温升到清亮点附近时, 以 $2\ 642\text{ cm}^{-1}$ 为中心的氢键特征峰强度没有明显减弱, 说明羟基与吡啶基间的分子间氢键很稳定, 也就是说, 该氢键液晶在其液晶温度范围内具有良好的热稳定性。当温度升高到 PG/PPI 氢键复合体清亮点以上时, 氢键特征峰强度明显减弱, 说明吡啶基和羟基间的氢键

在液晶的清亮点以上出现了部分断裂。以上结果表明,酯键链接键代替乙烯链接键后,复合体系中吡啶和酚羟基仍能够获得稳定的分子间氢键。

3.2 相转变行为研究

氢键液晶的相转变行为主要通过 DSC 和 POM 进行研究。从图 3 PG-PPI 的 DSC 曲线可以看出,升温过程中,PG/PPI 复合体系有 3 个吸热峰分别出现在 131,148,174 ℃。在偏光显微镜观察过程中,在 131~148 ℃ 范围内观察到了板块织构,如图 4(a)所示;温度升高至 148 ℃ 以上时,织构转变为典型的向列相纹理影织构,如图 4(b)所示。

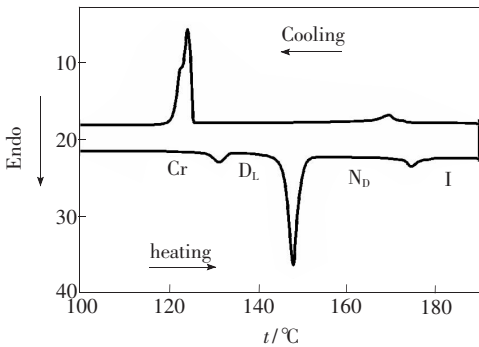


图 3 PG/PPI 氢键复合体系的 DSC 图谱
Fig. 3 DSC spectra of PG/PPI complex

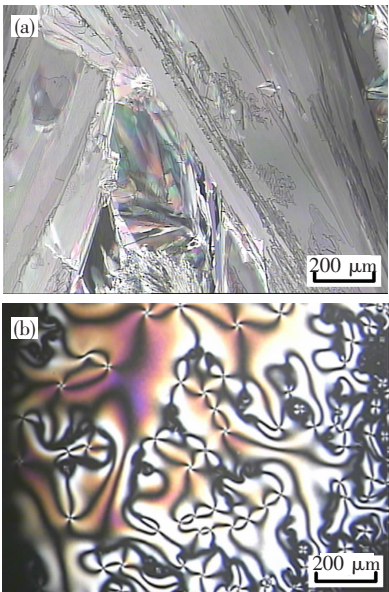


图 4 PG/PPI 氢键复合体系的 POM 照片
Fig. 4 POM images of PG/PPI complex

3.3 X 射线衍射分析

为进一步确认 PG/PPI 氢键复合体系的中间相结构,对复合体系进行了变温 X 射线衍射分

析。图 5 和表 1 所示分别为复合体系在 190~140 ℃ 降温过程中的变温 X 射线衍射图谱和衍射数据。

表 1 不同温度下 PG/PPI 氢键复合盘状液晶体系的 X 射线衍射数据

Table 1 Summary of X-ray diffraction results of PG/PPI H-bonded complex		
温度/ $^\circ\text{C}$	$2\theta/^\circ$	d/nm
190	3.64	2.425
	17.94	0.494
	23.17	0.383
170	3.62	2.437
	7.32	1.207
	19.26	0.460
	24.62	0.361
160	3.66	2.414
	7.28	1.212
	10.89	0.811
	14.22	0.622
	17.97	0.493
140	3.64	2.425
	7.18	1.230
	10.63	0.831
	14.21	0.623
	20.94	0.424
	24.56	0.362

从衍射图谱中发现,当温度降到 180.0 ℃ 时,氢键复合体系在小角区域呈现出明显的衍射峰, d 值为 2.449 nm,同时在大角区域存在 d 值为 0.494 nm 的衍射弥散环和 0.383 nm 的衍射峰。这些衍射峰的出现正符合盘状向列相液晶的晶格特征。随着温度的降低,中间相结构逐渐出现层

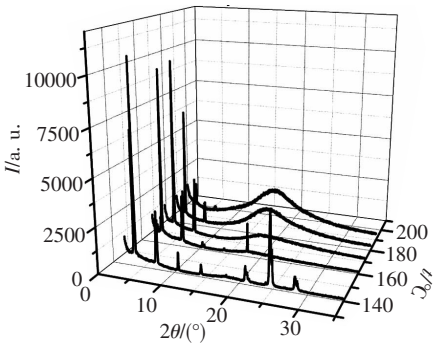


图 5 PG/PPI 氢键复合体系的变温 XRD 图谱
Fig. 5 Temperature dependent XRD of PG/PPI

状结构,降温至 150 ℃ 的晶格参数符合 1:1/2:1/3 的衍射规律,这正符合盘状层状中间相(DL)的衍射规律^[32]。结合 POM 照片可以确定,PG/PPI 氢键复合体系在 131~148 ℃ 温度范围内为盘状层状中间相,在 148~174 ℃ 温度范围内为盘状向列相中间相。

具有较低有序度的盘状向列相中间相的出现,说明酯键链接键的出现降低了共轭体系的相互作用,从而降低了分子排列的有序度。

4 结 论

将酯键键连端基吡啶棒状分子反式-4-烷基

环己基苯酚异烟酸酯(PPI)作为质子受体与对称型质子给体盘核间苯三酚(PG)复合合成了超分子盘状液晶。研究表明,PPI 和 PG 间可以形成稳定的分子间氢键,所得到的氢键复合盘状结构具有盘状液晶中间相,并且能够获得较低有序度的盘状向列相中间相,这表明酯键代替乙烯链接键可以在不影响分子间氢键稳定的情况下降低中间相的有序度,为超分子盘状向列相结构的构建提供了很好的选择方案。

参 考 文 献:

- [1] Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Liquid crystals of disk-like molecules [J]. *Pramana-J. Phys.*, 1977, 9(5):471-480.
- [2] Craats A M, Warman J M. The core-size effect on the mobility of charge in discotic liquid crystalline materials [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(2):130-135.
- [3] Schouten P G, Warman J M, Haas M P, *et al.* Charge migration in supramolecular stacks of peripherally substituted porphyrins [J]. *Nature*, 1991, 353:736-737.
- [4] Markovitsi D, Marguet S, Bondkowski J, K *et al.* Triplet excitation transfer in triphenylene columnar phases [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(7):1299-1306.
- [5] Bushby R J, Lozman O R. Discotic liquid crystals 25 years on [J]. *Curr. Opin. Colloid In.*, 2002, 7(5-6):343-354.
- [6] Li Q, Li L F. *Photoconducting Discotic Liquid Crystals*, In *Thermotropic Liquid Crystals-Recent Advances* [M]. New York:Springer, 2007.
- [7] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. Molecular self-assembly and nanochemistry:a chemical strategy for the synthesis of nanostructures [J]. *Science*, 1991, 254(5036):1312-1319.
- [8] Whitesides G M, Grzybowski B. Self-assembly at all scales [J]. *Science*, 2002, 295(5564):2418-2421.
- [9] Antonietti M, Förster S. Vesicles and liposomes:a self-assembly principle beyond lipids [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(16):1323-1333.
- [10] He W L, Pan G H, Yang Z, *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(1):1-4.
- [11] 何万里, 曹晖, 张晓光, 等. 丙烯酸酯封端的取代氢键液晶的制备及性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6):783-788.
- [12] Nayak S, Lyon L A. Soft nanotechnology with soft nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(47):7686-7708.
- [13] Zhang Y, Guan Y, Yang S, *et al.* Fabrication of hollow capsules based on hydrogen bonding [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(10):832-835.
- [14] Binder W H, Bernstorff S, Kluger C, *et al.* Tunable materials from hydrogen-bonded pseudo block copolymers [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(23):2824-2828.
- [15] Osuji C, Chao C Y, Bitá I, *et al.* Temperature-dependent photonic bandgap in a self-assembled hydrogen-bonded liquid-crystalline diblock copolymer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2002, 12(11-12):753-758.
- [16] 魏强, 刘凯, 苗志超, 等. 氢键复合物中间相行为的变温红外光谱研究 [J]. *液晶与显示*, 2008, 24(2):163-167.
- [17] Detert H, Lehmann M, Meier H. Star-shaped conjugated systems [J]. *Materials*, 2010, 3(5):3218-3330.

- [18] Kato T, Yasuda T, Kamikawa Y, *et al.* Self-assembly of functional columnar liquid crystals [J]. *Chem. Commun.*, 2009, 21(7):729-739.
- [19] Lattermann G, Schmidt S, Kleppinger R, *et al.* The first example of a tridentate azamacrocyclic metallomesogen [J]. *Adv. Mater.*, 1992, 4(1):30-33.
- [20] Kraft A, Reichert A, Kleppinger R. Supramolecular liquid crystals with columnar mesophases through self-assembly of carboxylic acids around a tribasic core [J]. *Chem. Commun.*, 2000, (12):1015-1016.
- [21] Yasuda T, Kishimoto K, Kato T. Columnar liquid crystalline π -conjugated oligothiophenes [J]. *Chem. Commun.*, 2006, (32):3399-3401.
- [22] Kleppinger R, Lillya C P, Yang C. Discotic liquid crystals through molecular self-assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(18):4097-4102.
- [23] Liebmann A, Mertesdorf C, Plesnivý T, *et al.* Komplexierung von Übergangsmetall-ionen mit substituierten azamakrocyclen;Induktion columnarer mesophasen durch molekulare erkennung [J]. *Angew. Chem.*, 1991, 103(10):1358-1361.
- [24] Goldmann D, Janietz D, Festag R, *et al.* New disc-shaped triarylarnino-1,3,5-triazines with heteroaromatic central cores [J]. *Liq. Cryst.*, 1996, 21(5):619-623.
- [25] Goldmann D, Dietel R, Janietz D, S *et al.* Sheet-shaped mesogens based on 1,3,5-triazines;variation of columnar mesophases through intermolecular hydrogen bonding [J]. *Liq. Cryst.*, 1998, 24(3):407-411.
- [26] Wolff J J, Siegler F, Matschiner R, *et al.* Optimized two-dimensional NLO chromophores with a threefold symmetry axis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(8):1436-1439.
- [27] Coco S, Cordovilla C, Domnguez C, *et al.* Columnar mesophases in hybrid organic-inorganic supramolecular aggregates;liquid crystals of Fe, Cr, Mo, and W at room temperature, built from triazines and metalloacid complexes [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(14):3282-3289.
- [28] Beltrn E, Serrano J L, Sierra T, *et al.* Tris(triazolyl)triazine via click-chemistry;a C3 electron-deficient core with liquid crystalline and luminescent properties [J]. *Org. Lett.*, 2010, 12(7):1404-1407.
- [29] Price D J, Willis K, Richardson T, *et al.* Temporal stability of second-order optical non-linearities depending on non-linear optically active groups of polyesters [J]. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(6):883-891.
- [30] Willis K, Price D J, Adams H, *et al.* Hydrogen-bonded liquid crystals from alkoxystilbazoles and 3-cyanophenols; structural control of mesomorphism;Molecular structure of the complex between 4-cyanophenol and 4-octyloxystilbazole [J]. *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(12):2195-2199.
- [31] Lee J H, Han M J, Hwang S H, *et al.* Self-assembled discotic liquid crystals formed by hydrogen bonding of alkoxy-stilbazoles [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46(42):7143-7146.
- [32] Yang X, Lu Q, Dong S, *et al.* Studies on structure changes of discotic liquid crystals of transition metal complexes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(25):6726-6730.