

8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的合成与表征

蔡黎明 乔建强 吕亚非*

(北京化工大学 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要:以联苯二酚为原料经 2 步反应合成了 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸, 并对影响产率的因素进行了探讨;通过红外光谱和核磁共振谱表征了 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的化学结构,并用差示扫描量热法和热台偏光显微镜表征了其热致液晶性质。结果表明,第 1 步合成 4'-丙氧基-4-羟基联苯的适宜条件为: $n(\text{联苯二酚}):n(\text{溴代正丙烷}):n(\text{碱})=1:1.2:1$,碘化钾用量为 4.5% (以联苯二酚质量为基准),加热回流 8 h;第 2 步制得 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的适宜条件为: $n(\text{碳酸钾}):n(8\text{-溴辛酸乙酯}):n(4'\text{-丙氧基-4-羟基联苯})=2:1.5:1$,相转移剂四丁基溴化铵用量为 10% (以 4'-丙氧基-4-羟基联苯质量为基准),加热回流 24 h,将产物在甲醇中水解制得,产率 40%,纯度可达 94.9%。

关键词:8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸;联苯二酚;8-溴辛酸乙酯;合成;液晶行为

中图分类号:O623.42

引言

侧链液晶聚合物兼具液晶的功能性和聚合物优异的力学性能,具有广阔的应用前景,已成为当代高分子科学研究的热点之一。侧链液晶聚合物的分子结构由聚合物主链和悬挂于主链上含致晶基元的侧链所组成,其中,绝大多数致晶基元是有机棒状液晶化合物。在合成这些致晶基元时,通常会引入亚胺、烯基、偶氮基、氧化偶氮基作为中心桥键,但这些中心桥键给液晶带来不稳定因素或使液晶呈现颜色,因此,Gray 等^[1]在设计液晶分子结构时弃去中心基团,直接合成了联苯液晶。

联苯类液晶化合物具有独特的光化学和热化学稳定性,而且物理性质良好,其硝基和氰基衍生物已被大量研制并用于实际生产中^[2-4],而含氧亚甲基化合物的研究则报道较少。含氧亚甲基桥键的液晶化合物,通常具有粘度较低,混合性能良好,以及适宜的介电各向异性,其中某些类型的液晶化合物具有较高的清亮点,可以作为混合液晶中良好的具有高清亮点的组分^[5]。作者以联苯二酚为原料,通过

两步反应合成含有氧亚甲基的热致性液晶小分子化合物 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸,采用红外光谱和核磁共振谱等手段对其化学结构进行了确证,通过差示扫描量热法和热台偏光显微镜等方法,对其液晶性进行了研究。在 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的分子结构中有一端基为羧基,因此,它可作为制备高分子液晶的重要原料,用于合成侧链、超支化或树枝型液晶聚合物^[6-7]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

联苯二酚、碳酸钾、氢氧化钠、碘化钾、8-溴辛酸乙酯、盐酸、无水乙醇、丙酮、四丁基溴化铵、氯仿,均为分析纯,市售。

Thermo Nicolet Nexus 670 型 FT-IR 光谱仪, Nicolet 公司, KBr 压片法测定; Bruker Fourier Transform AVANCE 600 型核磁共振波谱仪, Bruker 公司,测试¹H 和¹³C 谱; Perkin-Elmer DSC-1 型差示扫描量热仪(DSC),升、降温速率均为 10 °C/min, N₂ 气氛; Leica D 型偏光显微镜(POM),配 Linkam RS THMS 600 热台,升、降温速度均为 0.5 °C/min, N₂ 气氛。

1.2 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的合成

以联苯二酚为单体经 2 步反应制得。

(1)合成 4'-丙氧基-4-羟基联苯:

准确称取适量的联苯二酚加入 500 mL 的三口

收稿日期: 2008-11-25

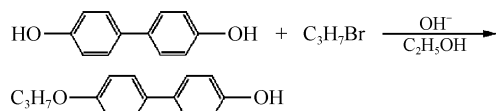
基金项目:北京市优秀人才培养专项经费(20041D503001)

第一作者:女,1976 年生,博士生

* 通讯联系人

E-mail: ylu623@gmail.com

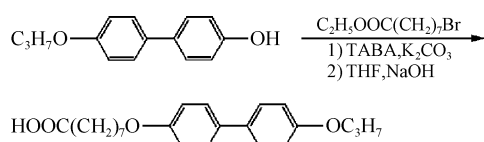
瓶,置于 75℃ 可控恒温水浴中,在搅拌情况下,加入乙醇,待联苯二酚完全溶解,溶液为澄清无色时,滴加碘化钾和氢氧化钾的醇水溶液,速度为每 3 s 1 滴,滴加完毕后,继续搅拌 10 min 后滴加定量的溴代正丙烷的醇水溶液,滴加完毕后,回流反应 8 h,趁热过滤,滤液减压蒸出乙醇和未反应的溴代正丙烷,用 NaOH 溶液热溶解沉淀,所得浊液趁热过滤,沉淀用热水洗涤至中性,再用盐酸酸化 0.5 h,沉淀用乙醇重结晶,所得晶体即为产物,将重结晶的滤液多次浓缩,过滤,合并所有晶体并置于真空干燥箱中减压干燥 24 h,得白色片状晶体,即 4'-丙氧基-4-羟基联苯。反应方程式如下:



(2)合成 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸:

在装有回流冷凝管的烧瓶中加入 4'-丙氧基-4-羟基联苯 4.56 g (0.02 mol), 8-溴辛酸乙酯 7.53 g (0.03 mol), 充分磨细的 K_2CO_3 5.52 g (0.04 mol), 四丁基溴化铵 0.46 g, 加入丙酮做溶剂, 加热回流搅拌 24 h, 冷至室温, 用盐酸酸化, 过滤, 沉淀经蒸馏水充分洗涤后用乙醇重结晶, 得到白色晶体, 即 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸乙酯。

在配有搅拌器、温度计、冷凝管的 250 mL 三口圆底烧瓶, 依次加入计量的 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸乙酯、甲醇、水和氢氧化钠, 搅拌, 加热回流 6 h 后, 蒸去大部分溶剂, 向反应瓶中加入蒸馏水, 再用浓盐酸中和溶液使 $\text{pH}=2$, 有大量白色絮状沉淀析出, 过滤, 沉淀经水洗后用乙醇重结晶, 产物为白色晶体, 即 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸, 产率(按联苯二酚计算)40%, 产品纯度为 94.9%。反应方程式如下:



2 结果与讨论

2.1 影响 4'-丙氧基-4-羟基联苯合成产率的因素

2.1.1 溴代正丙烷用量

合成 4'-丙氧基-4-羟基联苯的反应为 Williamson 反应^[8], 此反应可以使有机化合物的醇羟基或酚羟基发生醚化。该反应的活性首先取决于

卤素衍生物的活性, 其活性顺序为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, 在反应中添加 10%~20% 的 NaI 或 KI 可以加速反应。本文在制备 4'-丙氧基-4-羟基联苯的反应中, 采用的是溴代正丙烷, 并在反应中加入了 KI 以加速反应。反应过程中, 对羟基联苯酚首先与碱(KOH 或 K_2CO_3)反应形成酚盐, 再与溴代烷烃反应生成醚键, 制得液晶基元。考虑到溴代正丙烷易挥发, 为了提高联苯二酚的转化率, 在反应中将溴代烷烃过量, 并且溴代烷烃采用滴加的方式加料。通过实验证明, 当溴代正丙烷稍过量 1.2:1 时, 可以排除因溴代正丙烷易挥发而造成的相对不足; 如果溴代正丙烷的量再增加, 如 1.5:1, 则会造成由大量的二取代产物生成, 从而使得反应产率下降。

2.1.2 碱量

由于反应物有两个完全相同的酚羟基, 在反应中, 常常优先生成双烷基化产物, 且在有机溶剂中反应有利于双烷基化产物的生成, 为了提高单烷基化的产率, 本文在乙醇溶液中加入少量水。联苯二酚在水中溶解度差, 需在热醇溶液中才能溶成均相, 反应体系中较强的碱性及长时间的回流, 使卤代烃消去的副反应增多, 也是降低单烷基化产率的原因。本反应使 KOH 和联苯二酚的物质的量比为 1:1, 降低了反应体系的碱性, 并在反应体系中加少量水, 从而减弱了卤代烃的消去副反应, 提高了单烷基化产物的产率。

分离纯化过程是提高产率的一个关键步骤, 反应后的混合物中混有双烷基化产物, 单烷基化产物及过量的原料。双烷基化产物难溶于乙醇, 因此反应结束后需趁热过滤除去双烷基化产物, 然后将粗产物在热碱溶液中浸泡 0.5 h, 再用大量热水洗至中性, 以除去过量的联苯二酚, 所得固体再用无水乙醇重结晶, 滤液多次浓缩, 再结晶, 可提高产率。

2.2 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的合成

在 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸乙酯合成过程中加入相转移剂四丁基溴化铵, 有利于反应进行, 缩短反应时间。8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸乙酯的水解是比较重要的步骤, 直接影响产物的纯度和应用。在水解过程中, 采用甲醇做溶剂, 降低回流温度, 并用红外光谱检测的方法跟踪反应见图 1。从图 1 可以看出, 水解后羧酸特征峰 1704 cm^{-1} 出现, 而酯特征峰 1738 cm^{-1} 消失了。

2.3 产物化学结构分析

用红外光谱和核磁共振谱对所合成化合物 4'-

丙氧基-4-羟基联苯和 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的化学结构进行了表征,结果见表 1。

表 1 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛和 4'-丙氧基-4-羟基联苯的波谱鉴定结果

Table 1 FT-IR and NMR data for 8-[4'-propoxy(1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid and 4-propoxy-4'-hydroxybiphenyl

化合物	FT-IR		¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
	峰位	归属	峰位	归属	峰位	归属
8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸	3425	—OH	1.01~1.04	t, 3H, —CH ₃	10.53	—CH ₃
	3035	—Ar—H	1.27~1.83	m, 12H, CH ₂	22.61~34.33	—CH ₂
	2934, 2857	—CH ₂	2.25~2.29	t, 2H, —CH ₂ —COO—	67.95~69.57	—CH ₂ O
	1704	—C=O	3.93~3.95	t, 4H, —CH ₂ O—	114.72~158.19	—Ar—O—
	1606, 1501	—Ar—	6.92~7.58	m, 8H, r—H	179.04	—COOH
	1247	—Ar—O—C	12.08	s, 1H, —COOH		
4'-丙氧基-4-羟基联苯	3401	—OH	1.03~1.05	t, 3H, —CH ₃		
	3034	—Ar—H	1.78~1.82	m, 2H, —CH ₂ CH ₃		
	2934, 2857	—CH ₂ —	3.97~3.99	t, 2H, —CH ₂ O—		
	605, 1500	—Ar—	5.14	s, 1H, —OH		
	1245	—Ar—O—C	6.89~7.53	m, 8H, Ar—H		

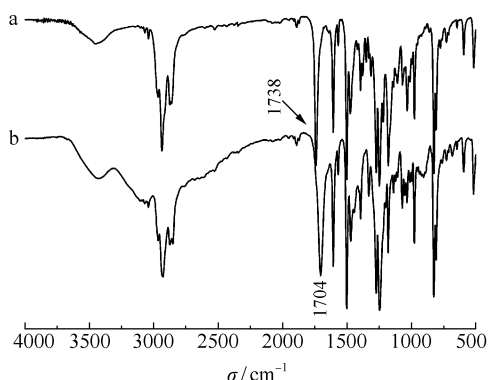


图 1 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸乙酯水解前(a)后(b)的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of 8-[4'-propoxy(1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid ethyl ester before (a) and after (b) hydrolysis

2.4 产物液晶性质表征

2.4.1 液晶态织构

用热台偏光显微镜对 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸进行观察,结果见图 2。从图 2 中可以发现此化合物具有明显的热致液晶现象,尤其是在降温过程中,当把该化合物加热到 140℃,待试样完全熔融变为各向同性状态后,等速降温至 123℃,原为单一液相的样品发生分相,进一步降温至 120℃,逐渐出现钱币状织态结构,在 118℃时,钱币状织构清晰可见,再进一步降温至 115℃,观察到更明显的钱币状织态结构。

2.4.2 热性能表征

为了进一步研究 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的液晶行为,还进行了差示扫描量热实验,此化合物升、降温过程中的熔点 T_m 和清亮点 T_i 见表 2。该化合物从结晶固态到液晶相,及从液晶相转变到各向同性的液相都具有一定的相变温度,以及明显的热焓变化。由于存在热滞后,在降温过程中 T_m 低于升温过程中的 T_m (约低 11℃),DSC 的测定结果与热台偏光显微镜的观察基本一致。

表 2 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的 T_m , T_i 和热焓

Table 2 T_m , T_i and ΔH of 8-[4'-propoxy(1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid

反应过程	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$\Delta H_i/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
升温	110	65.26	127	0.69
降温	99	66.65	123	0.40

3 结论

(1)通过优化得到 4'-丙氧基-4-羟基联苯的最佳合成条件为: n (联苯二酚): n (溴代正丙烷): n (碱) = 1:1.2:1, 碘化钾用量为 4.5% (以联苯二酚质量为基准), 加热回流 8h。

(2)4'-丙氧基-4-羟基联苯和 8-溴辛酸乙酯, 在碱和相转移剂催化下, 加热回流 24 h, 所得产物在甲醇中水解, 最终制得 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-

辛酸,产率为40%,纯度达94%以上。

(3)经红外光谱和核磁共振谱分析确证了8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸的化学结构,并用

差示扫描量热法和热台偏光显微镜观测证实其具有热致液晶性。

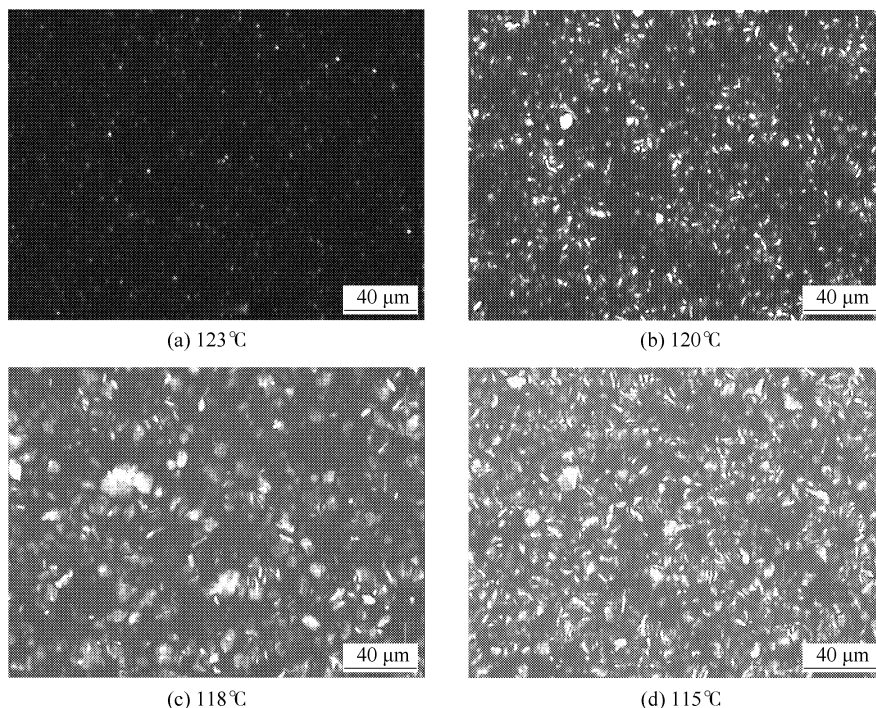


图2 8-[4'-丙氧基(1,1-联苯)-氧]-辛酸降温过程的偏光显微照片

Fig. 2 Polarizing microscope (POM) photographs of 8-[4'-propoxy(1,1-biphenyl)-oxy]octanoic acid

参考文献:

- [1] 王良御, 廖松生. 液晶化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 247-253.
Wang L Y, Liao S S. Liquid crystal chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1988: 247-253. (in Chinese)
- [2] 李峻海, 侯文杰. 联苯及其衍生物的研究进展[J]. 燃料与化工, 2005, 36(3): 27-29.
Li J H, Hou W J. Research progress of biphenyl and its derivatives[J]. Fuel & Chemical Processes, 2005, 36(3): 27-29. (in Chinese)
- [3] Abe A, Hiejima T, Takeda T, et al. Orientational order and thermodynamic properties of mainchain trimer liquid crystals: A combined use of ^1H NMR, PVT and high-pressure differential thermal analysis[J]. Polymer, 2003, 44(10): 3117-3123.
- [4] Kricheldorf H R, Linzer V. Liquid crystalline polyimides: 18. Thermotropic polyimides based on biphenyl-3, 3', 4, 4'-tetracarboxylic anhydride [J]. Polymer, 1995, 36(9): 1893-1902.
- [5] 李瑞军, 任国度. 分子中含 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 桥键液晶化合物的结构和相变间关系[J]. 郑州大学学报: 自然科学版, 1999, 31(1): 84-87.
Li R J, Ren G D. Relation between structure and function of liquid crystal compounds with $-\text{CH}_2\text{O}-$ interring linkage[J]. Journal of Zhengzhou University: Natural Science, 1999, 31(1): 84-87. (in Chinese)
- [6] 岳俊秋, 曹元, 杜宇. 末端接液晶基元的超支化聚酯液晶的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 56-59.
Yue J Q, Cao Y, Du Y. Synthesis and characterization of one hyperbranched polyester liquid crystal of end-on mesogens[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(4): 56-59. (in Chinese)
- [7] 贺小华, 张海良, 王霞瑜. 新型超支化聚羟甲基醚液晶的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 21-25.
He X H, Zhang H L, Wang X Y. Synthesis of novel hyperbranched liquid crystalline poly(hydroxyl methyl) ethers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(2): 21-25. (in Chinese)
- [8] 袁履冰, 高占先, 陈宏博. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 190-201.
Yuan L B, Gao Z X, Chen H B. Organic chemistry[M].

Beijing: Higher Education Press, 1999: 190 – 201. (in Chinese)

Synthesis and characterization of 8-[4'-propoxy (1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid

CAI LiMing QIAO JianQiang LV YaFei

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: 8-[4'-propoxy(1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid has been synthesized in two steps from 4,4'-dihydroxybiphenyl and the factors influencing the yield studied. The optimal reaction conditions were found to be as follows: in the first step, with a molar ratio $n(4,4'\text{-dihydroxybiphenyl}) : n(1\text{-bromopropane}) : n(\text{alkali})$ of 1 : 1.2 : 1, and the weight of potassium iodide being 4.5% of that of 4,4'-dihydroxybiphenyl, under reflux for 8 hours, 4-propoxy-4'-hydroxybiphenyl was obtained; in the second step, with a molar ratio $n(\text{potassium carbonate}) : n(8\text{-bromooctanoic acid ethyl ester}) : n(4\text{-propoxy-4'-hydroxybiphenyl})$ of 2 : 1.5 : 1, and with the dosage of phase transfer agent (tetrabutylammonium bromide) being 10% of that of 4-propoxy-4'-hydroxybiphenyl, refluxing for 24 hours, followed by hydrolysis in methanol, afforded 8-[4'-propoxy (1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid in a yield of 40% with a purity of 94.9%. The chemical structure of 8-[4'-propoxy (1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid was confirmed by FTIR, and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The phase transition and liquid crystalline behavior of 8-[4'-propoxy (1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing microscopy (POM). The experimental results indicated that 8-[4'-propoxy (1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid is a thermotropic liquid crystal.

Key words: 8-[4'-propoxy (1,1-biphenyl)-yloxy]-octanoic acid; 4,4'-dihydroxybiphenyl; 8-bromooctanoic acid ethyl ester; synthesis; liquid crystalline behavior