

新型含肉桂酸酯基团液晶单体的合成及其热性能

焦 杨 郭金宝 魏 杰*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 设计并合成了一种含肉桂酸酯基团的新型液晶单体(E)-4-(3-甲氧基烯丙基)苯酚-4'-(己氧基)苯甲酸酯(M),并利用紫外光辐照使 M 发生光二聚反应生成二聚物(Dimer)。用 FT-IR 及 $^1\text{H-NMR}$ 对 M 及 Dimer 的结构进行了表征,并用差示扫描量热仪(DSC)及偏光显微镜(POM)对它们的热性能进行了测试。结果表明,M 及 Dimer 在升温过程中均可形成液晶相,并且所形成的织构为纹影织构;二者的纹影织构中均同时出现了四重刷子及二重刷子缺陷,表明它们所形成的液晶相为向列相。

关键词: 肉桂酸酯;光二聚;液晶;向列相

中图分类号: O753

引 言

在紫外光辐射下,肉桂酸酯及其衍生物可以发生 E-Z 异构反应及[2+2]光二聚反应,从而使得物质的光学性能发生改变。因此,肉桂酸酯基团被广泛地应用于液晶领域,尤其是高分子液晶^[1-3]以及液晶取向层^[4-5]。

含有肉桂酸酯基团的液晶高分子可发生光致异构反应,其紫外吸收曲线会随之发生变化,因此该种高分子在不可逆光信息存储以及改变液晶的光电性能上有潜在的应用空间。将含有肉桂酸酯的聚合物膜制成液晶取向层,在线性偏振紫外光辐照下,该聚合物膜在平行于线性偏振光的方向上会发生二聚反应,而在垂直的方向上发生反应的几率较少,因此其光二聚反应具有各向异性,并造成了聚合物膜的各向异性。通过取向层与液晶分子之间的相互作用,使液晶分子的指向矢和线性偏振光的偏振方向相垂直,可以实现液晶分子的定向排列。除了上述在高分子液晶领域的应用外,鲜有对含肉桂酸酯基团小分子液晶的报道。

本文设计并合成了一种含肉桂酸酯基团的光敏小分子液晶单体(E)-4-(3-甲氧基烯丙基)苯酚-4'-(己氧基)苯甲酸酯(M),并使其在紫外光辐照下发生光二聚反应生成其二聚物(Dimer),旨在分析光二聚反应对 M 热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料及仪器

对羟基苯甲酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;1-溴己烷,化学纯,南开大学精细化学实验厂;对羟基肉桂酸甲酯,纯度为 98%,武汉远城科技发展有限公司;DCC,DMAP,纯度为 $\geq 99\%$,北京三盛腾达科技有限公司;其他试剂均购于北京化工厂,分析纯。

AV600 型高分辨液体核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱,美国 Nicolet 公司;DSC 204 F1 型差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司;BX51 型显微镜,日本 Olympus 公司。

1.2 单体(E)-4-(3-甲氧基烯丙基)苯酚-4'-(己氧基)苯甲酸酯(M)的合成

(1) 中间体 4-己氧基苯甲酸(B)的合成 将 8.3 g (0.06 mol) 对羟基苯甲酸溶于 20 mL 乙醇和 18 mL 去离子水的混合溶液,在搅拌下向其中滴入 6.0 g (0.15 mol) 氢氧化钠、2.2 g (10%) 碘化钾及 42 mL 乙醇的混合溶液。然后将体系升温至 78 $^{\circ}\text{C}$,并向其中滴入 13.2 g (0.08 mol) 溴己烷并回流 20 h。反应结束后,用稀盐酸调节体系 pH 约为 7 使产物沉淀出来,将粗产物过滤并用乙醇重结晶后真空干燥,得到 9.3 g 白色晶体中间产物(b),产率 50%。

单体 M 的合成及其光二聚的反应路线如下。

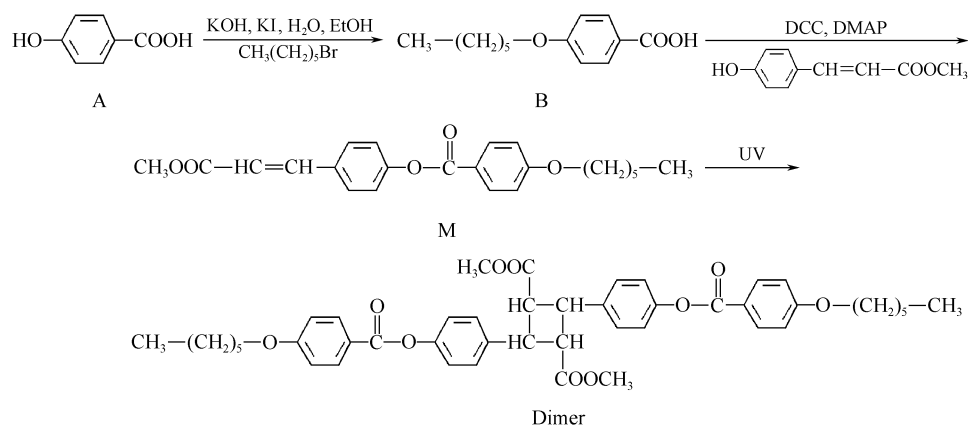
收稿日期: 2009-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(50673007)

第一作者: 女,1984 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: weij@mail.buct.edu.cn



(2) M 的合成 将 3.51 g (15.0 mmol) 中间产物 b、2.22 g (12.5 mmol) 对羟基肉桂酸甲酯、4.64 g (22.5 mmol) DCC、0.27 g (2.3 mmol) DMAP, 溶于适量除水二氯甲烷中, 于常温搅拌 2 d。反应结束后, 将沉淀过滤除去并减压整除溶剂得到粗产物, 并用乙醇重结晶, 得到产物 5.14 g, 产率 80%。

1.3 M 的光二聚反应

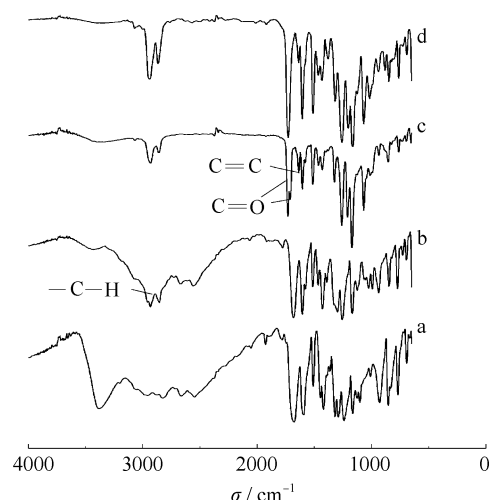
将 10 mg M 的微晶粉末均匀铺洒于石英玻璃上, 置于 80 mW/cm² 紫外灯下辐射 3 min 进行光二聚反应。

2 结果与讨论

2.1 M 及其二聚物的结构

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 M、Dimer 及中间体和原料的红外谱图。



a—对羟基苯甲酸; b—中间产物 B; c—M; d—Dimer

图 1 M、Dimer 及中间体和原料的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of M, Dimer, compound B and p-hydroxybenzoic acid

在图 1 对羟基苯甲酸的红外谱图中, 3370 cm⁻¹ 处有一明显的羟基特征吸收峰, 同时由于羧基中羟基和羰基存在分子间的氢键作用而形成缔合羟基造成在 3000 ~ 2500 cm⁻¹ 区域内出现一系列小峰。而在中间产物 B 的红外谱图中, 3370 cm⁻¹ 处的羟基峰明显减小, 2860、2950 cm⁻¹ 处的 C—H 伸缩振动峰增强, 同时在 1251、1042 cm⁻¹ 处出现了 C—O—C 的伸缩振动峰, 表明第一步醚化反应已经成功完成。比较中间产物 B 及单体 M 的红外谱图可知, 3000 ~ 2500 cm⁻¹ 区域内的—COOH 中的缔合羟基峰消失, 同时在 1740 及 1632 cm⁻¹ 分别出现了酯基中的 C=O 以及 C=C 伸缩振动峰, 这说明在酯化反应步骤中, 中间产物 B 已经和对羟基肉桂酸甲酯完全反应生成了酯, 得到了产物 (E)-4-(3-甲氧基烯丙基) 苯酚 4'-(己氧基) (M)。单体 M 经过紫外光辐照发生光二聚反应并生成光二聚产物 Dimer, 进一步比较该单体 M 与 Dimer 的红外谱图发现, M 在 1710 cm⁻¹ 处肉桂酸酯基团中和 C=C 共轭的 C=O 峰消失, 1740 cm⁻¹ 处非共轭 C=O 峰的略微增大并稍向长波数处移动; 同时, 1632 cm⁻¹ 处的 C=C 伸缩振动峰明显减小, 2860 和 2950 cm⁻¹ 处的 C—H 伸缩振动峰增大, 表明单体 M 在紫外光辐射后发生了光二聚反应, 生成了二聚产物 Dimer。但由于肉桂酸基团的光二聚反应不完全、同时伴有少量的顺反异构的发生使得体系中有残留的 C=C, 因此在 1632 cm⁻¹ 处的 C=C 伸缩振动峰并未完全消失。

用实时红外的方法监测 M 在 80 mW/cm² 紫外光辐照下、1632 cm⁻¹ 处 C=C 伸缩振动峰面积随时间的变化, 可计算出 C=C 的转化率。如图 2 所示, C=C 转化率在 0.5 min 已达到 90% 并趋于稳定, 进一步证明了 M 可在紫外光照条件下进行光二聚反

应。

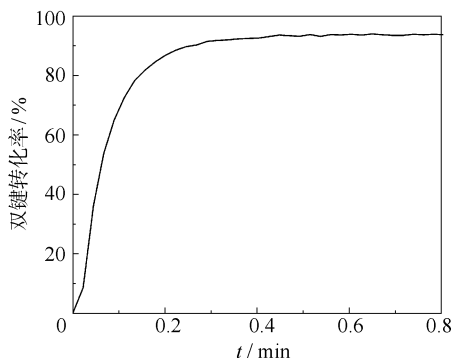


图2 单体 M 在 80 mW/cm^2 紫外光辐射下光二聚反应的双键转化率随时间变化曲线

Fig. 2 The conversion of the double bonds vs UV radiation time (photodimerization of M under UV irradiation at 80 mW/cm^2)

2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图3是M及Dimer的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,在M的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, δ 0.89 ~ 0.91 (t, 3H, CH_3 , $J = 6.3$), 1.34 ~ 1.82 (m, 8H, CH_2), 3.80 (s, 3H, CH_3O), 4.02 ~ 4.04 (t, 2H, CH_2OPh , $J = 6.31 \text{ Hz}$), 6.91 ~ 6.93 (d, 2H, Ar—H, $J = 8.42 \text{ Hz}$), 8.04 ~ 8.06 (d, 2H, Ar—H, $J = 8.41 \text{ Hz}$), 12.56 (s, 1H, COOH), 6.40 ~ 6.42 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 16.2 \text{ Hz}$), 6.95 ~ 6.97 (d, 2H, Ar—H, $J = 8.4 \text{ Hz}$),

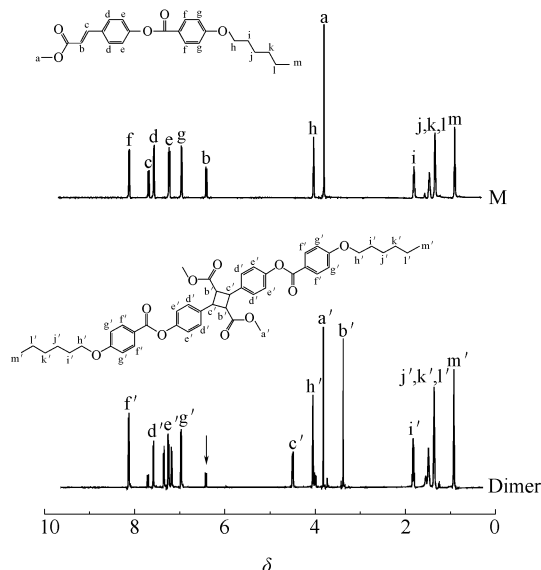


图3 M及Dimer的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(Dimer谱图中箭头所指为残留C=C上的H)

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of M and Dimer (arrows in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Dimer indicate H of residual C=C)

7.22 ~ 7.25 (t, 2H, Ar—H, $J = 8.1 \text{ Hz}$), 7.57 ~ 7.58 (d, 2H, Ar—H, $J = 8.4 \text{ Hz}$), 7.68 ~ 7.70 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 16.2 \text{ Hz}$), 8.11 ~ 8.13 (d, 2H, Ar—H, $J = 8.4 \text{ Hz}$)。谱图中每个H的化学位移以及积分面积(H的个数)和产物的化学结构吻合。因此可知对(E)-4-(3-甲氧基烯丙基)苯酚-4'-(己氧基)苯甲酸酯的合成是成功的。与M相比,Dimer的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中在化学位移3.42及4.5处出现了新峰,分别为环丁烷上与酯基相连及与苯环相连C上的H(b', c'),表明光二聚反应的发生及光二聚产物的生成;同时,原C=C上的H(b, c)的峰减小但并未完全消失(如图3中箭头所示),说明M的光二聚反应进行得不完全。

2.2 M及其二聚物的热性能

图4是M及Dimer的DSC曲线,升温速率为 10°C/min 。在升温过程中,M和Dimer的DSC曲线均出现了2个吸热峰,处于相对较低温度(T_m)的为熔融峰,而较高温度(T_i)的为清亮点峰。2峰分别表示的是晶体开始熔融向液晶态的转变及从液晶态向各向同性态的转变。2个峰之间为液晶区,此区域内并没有出现其他的吸热峰,表明M及Dimer在液晶区只存在一种液晶相,这一点在偏光显微镜(POM)照片上(见图5)得到了确认。由图5可知,M及Dimer均在液晶区形成了向列相液晶的特征织构——纹影织构,且同时出现了纹影织构四重刷子及二重刷子缺陷,表明二者所形成的液晶相态为向列相。

进一步比较图4中2条DSC曲线可发现,两者的 T_m 和 T_i 并没有明显的变化;不同的是M的熔融峰更窄而尖锐,意味着M的结晶比Dimer更完善、晶型尺寸更均一。这是由于光二聚反应使肉桂酸酯中C=C与苯环共轭的结构被破坏,而生成较为柔性的环丁烷,使得Dimer的晶型尺寸不均一、熔程

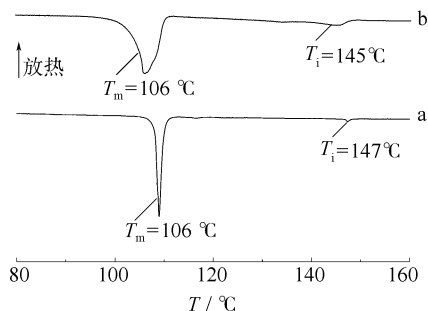
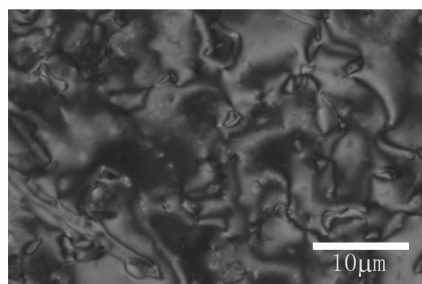
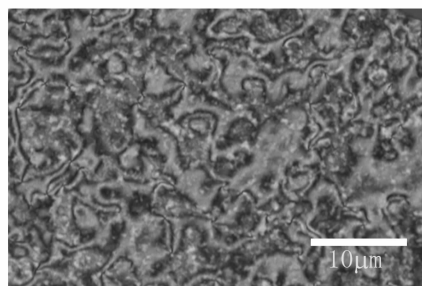


图4 M及Dimer的DSC曲线(升温速率 10°C/min)

Fig. 4 DSC curves of M and Dimer (with heating rate of 10°C/min)



(a) M, 136 °C, 500 倍



(b) Dimer, 140 °C, 500 倍

图 5 M 及 Dimer 的纹影结构

Fig. 5 Schlieren textures of M and Dimer

比较宽。

3 结论

合成了一种含有肉桂酸酯基团的新型液晶单体 (E)-4-(3-甲氧基烯丙基)苯酚-4'-(己氧基)苯甲酸

酯(M),该单体可在紫外光照下发生光二聚反应生成二聚体(Dimer),DSC 及 POM 结果表明二者在升温过程中均可形成向列相。

参考文献:

- [1] Yang P C, Liu J H. Synthesis and characterization of novel photoisomerizable liquid crystalline polymers containing cinnamoyl groups [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 1289 – 1303.
- [2] Liu J H, Wang Y K, Chen C, et al. Synthesis and characterization of optically active liquid crystalline polyacrylates containing mesogenic phenylbenzoate groups [J]. Polymer, 2008, 49: 3938 – 3949.
- [3] Yang P C, Wu M Z, Liu J H. Synthesis and characterization of liquid crystalline copolymers with dual photochromic pendant groups [J]. Polymer, 2008, 49: 2845 – 2856.
- [4] Furumi S, Ichimura K. Surface-assisted photoalignment of discotic liquid crystals by nonpolarized light irradiation of photo-cross-linkable polymer thin films [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111: 1277 – 1287.
- [5] Kim H W, Choi K S, Mun J, et al. Photo-aligned and photo-conductive polymer layers for photorefractive liquid crystal cells of high transmittance [J]. Optical Materials, 2002, 21: 657 – 662.

Synthesis and thermal properties of a novel liquid crystalline monomer containing a cinnamoyl moiety

JIAO Yang GUO JinBao WEI Jie

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel monomer containing a cinnamoyl moiety, (E)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-enyl) phenyl 4-(hexyloxy) benzoate, has been designed and synthesized. Its structure was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. FT-IR spectroscopy and real-time FT-IR monitoring showed that the monomer underwent [2 + 2] photodimerization under irradiation by unpolarized UV light and the conversion of C = C was about 90%. The thermal properties of the monomer and its dimer were characterized by differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy. The results indicated that both materials formed a liquid crystalline phase with the Schlieren texture indicating a nematic phase.

Key words: cinnamate ester; photodimerization; liquid crystal; nematic phase