

二元羧酸与 4,4'-联吡啶氢键缔合组装主链型超分子液晶*

谌东中^{1**} 万 雷¹ 方江邻² 余学海¹

(¹南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 南京 210093)

(²南京大学现代分析中心 南京 210093)

摘 要 合成了 4,4'-二羧酸-1,6-二酚氧基正己烷,与等摩尔的 4,4'-联吡啶采用缓慢挥发溶剂的方法组装,所得复合体系经 DSC 分析和偏光显微镜观察表明形成了超分子液晶,红外光谱证实了羧基与吡啶基之间氢键的形成.

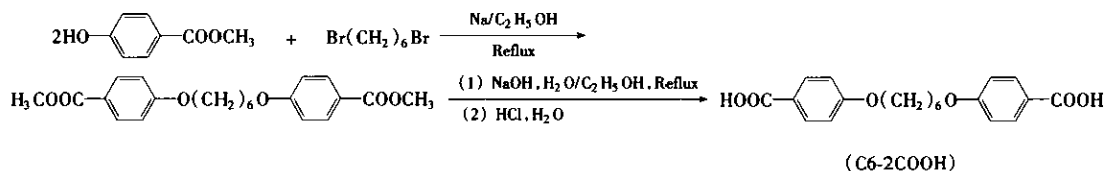
关键词 超分子液晶,主链型,氢键,自组装,4,4'-联吡啶,二元羧酸

氢键是用于构筑超分子体系的一种重要次价相互作用,利用氢键缔合形成介晶基元而导致液晶相的形成最早可追溯到 20 世纪 30 年代 Bennett 和 Jones 对 4-正烷氧基苯甲酸液晶性质的研究^[1].但直到 1989 年 Kato 和 Frechet 报道了吡啶基与羧基这种不同类分子间通过氢键作用形成扩展介晶基元得到了液晶稳定性增强的超分子液晶复合体系^[2]及侧链超分子液晶聚合物^[3];同时 Lehn 等报道了带脲嘧啶基和 2,6-二酰胺吡啶基两种互补官能团的分子通过三重氢键缔合自组装为主链超分子液晶^[4,5],从此这类利用氢键组装的超分子液晶体系研究得到了迅速广泛的开展,已组装合成出侧链型^[6]、主链型及网络型等多种类型各具特色的超分子液晶体系,并利用液晶及自组装体系的动态特性,这类材料可望在动态功能材料方面发挥独特作用,Kato 对此作了较为全面的总结与评述^[7].Griffin 等^[8,9]合成了中间间隔聚乙二醇软段的二苯甲酸构造块,与各种不同结构的二吡啶构造块组装合成了主链型超分子体系,呈现向列型或近晶型液晶.最近,韩国的 Lee 等^[10]合成了系列的含不同长度聚环氧丙烷软段的二联苯甲酸构造块,与 4,4'-联吡啶组装合成的刚-柔嵌段结构的

主链超分子液晶体系随二酸构造块单元中间间隔聚环氧丙烷软段的长度变化而分别呈现出双连续的立方相或六角柱状相等有序相态结构,当聚环氧丙烷软段聚合度在 27 以上时,超分子体系液晶相受到抑制而只呈现结晶态到各向同性液态转变.我们利用 2,6-二酰胺吡啶基与羧基的双重氢键作用组装合成了“T”型超分子液晶,并观察到随构筑“T”型介晶基元分子结构的变化,组装超分子体系由单向性液晶向稳定的双向性液晶转变的规律性^[11].本文中合成了高纯度的以正己二醇作软段的二苯甲酸构造块,然后与 4,4'-联吡啶组装合成主链型超分子液晶聚合物,利用 DSC 和偏光显微镜研究了其相态结构,红外光谱证实了羧基与吡啶基之间氢键的形成.

1 实验部分

参照文献[12]方法采用对羟基苯甲酸甲酯与 1,6-二溴己烷反应合成 4,4'-二羧酸-1,6-二酚氧基正己烷(C6-2COOH),反应过程见反应方程式 1.初产物经二甘醇单甲醚重结晶得到白色粉末固体,产率 75%.元素分析:C 66.99% (Calc 67.03),H 6.20% (6.19).



Scheme 1 The synthesis of 4,4'-dicarboxy-1,6-diphenoxy hexane

* 2001-12-03 收稿, 2002-01-21 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20004005); ** 通讯联系人

4,4'-联吡啶(BPy)为 Aldrich 公司产品,使用前经甲苯重结晶。

组装采用两组装单元分子均能溶解的共同溶剂无水吡啶做溶剂,严格按摩尔比 1:1 计量称取 C6-2COOH 和 BPy,配成 2 wt% 吡啶溶液,70~85℃缓慢挥发溶剂至干,转入 55℃真空烘箱烘 4 天以上彻底除去溶剂,得到均匀的土黄色粉末固体复合物。

DSC 采用 Perkin Elmer Pyris 1 DSC,温度采用标样金属 In 和 Zn 校正.采用铝质坩埚,加盖,压盖机封口.升降温速度均为 20 K/min,转变温度取峰值.液晶结构采用带 Leitz-350 热台的 Ortholux II POL-BK 偏光显微镜观测拍照。

2 结果与讨论

2.1 DSC 热分析

所合成的 4,4'-二羧酸-1,6-二酚氧基正己烷, DSC 加热曲线上为一很尖锐的峰,测得熔点为 303.0℃,有文献报道为 298~300℃^[13],早期的文献值则只有 290~292℃^[12]。图 1 是组装复合物第二次热循环的 DSC 曲线,第二次循环的峰形与第一次几乎完全一样.表 1 为复合物与相应组装单元的热性质对比.两种组装单元分子在升降温 DSC 曲线上均只有一个热转变温度,没有液晶现象.而组装复合物表现为完全不同于任一组装单元的一个单一物种的性质,且热性能具有相当好的重现性,从表中看出,第二次升温的三个峰位置

有两个与第一次升温稍有差异,而第二次降温的三个对应峰值温度几乎与第一次降温完全重合.但对应各转变峰的热焓变化在两次循环中有些差异,特别是第一次加热热焓值明显偏高,这可能与样品的受热历史有关,样品在真空烘箱中长时间加热的过程也是一个退火过程.这种第一次升温过程由于热历史导致热分析结果的差异性在 DSC 等热分析方法中也是常见的,这也正是液晶的热行为常采用第一次降温和第二次升温结果来表示的原因.而后面各次热循环峰温一致但热焓产生差异的原因可能与氢键这种次价相互作用的动态性质有关,尤其是各转变均在 170℃ 以上的较高温度发生,此时羧基-吡啶间氢键的动态性质是很显著的^[14]。

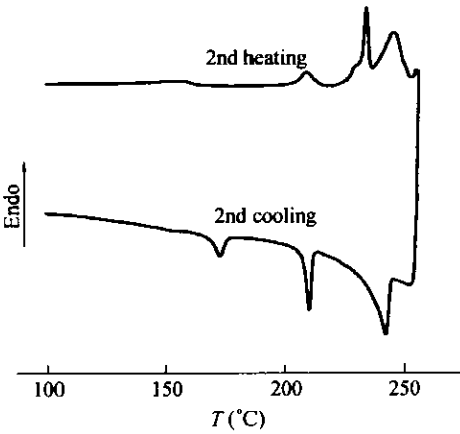


Fig. 1 DSC curves of the complex

Table 1 Thermal properties of the complex and the building blocks

Sample		Heating				Cooling	
C6-2COOH		303.0 ^a				295.6	
		(+ 167.1) ^b				(- 157.4)	
BPy		113.3				106.1	
		(+ 112.7)				(- 112.0)	
C6-2COOH/ BPy complex	1st cycle	215.9	234.8	248.4	243.2	211.9	173.9
		(+ 37.5)	(+ 11.6)	(+ 27.8)	(- 14.6)	(- 6.9)	(- 3.5)
	2nd cycle	209.5	234.6	246.2	243.3	211.3	173.7
		(+ 2.5)	(+ 4.3)	(+ 8.6)	(- 10.6)	(- 4.7)	(- 2.6)

^aTransition peak temperature in ℃; ^b Transition enthalpy Δ*H* in J/g, positive value means endothermic, negative value means exothermic

2.2 POM 观测

偏光显微镜(POM)观察表明,升温过程中 209℃开始有流动并出现沙粒状织构,织构最后在 263℃消失变为全黑视场.降温至 255℃呈现为镶嵌状的片带亮区,且亮区一直呈动态直至 180℃左右固定化.再升温,片带亮区直至 263℃消失,期间升至 209℃左右片带内有流动,230℃片带亮

区内逐渐出现彩色斑纹(见图 2).温度变化与 DSC 结果不完全一致可能与不同的升降温速度等因素有关.镶嵌状的片带织构有归属为有序近晶相 S_g 的例子^[15],但我们研究的该体系液晶相的确切类型尚需变温 X 衍射等分析确认。

2.3 FTIR 对比分析

组装单元分子与复合物的红外光谱对照见图

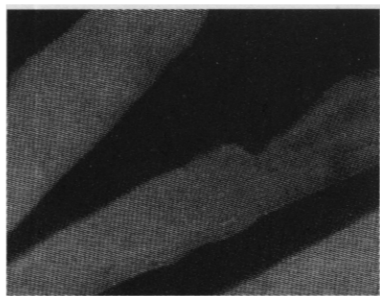
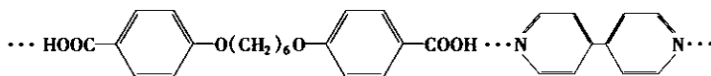


Fig. 2 Cross-polarized photomicrograph of the complex at 245 °C on heating ($\times 100$)

3. 从图中看出,在复合物中最显著的红外吸收变化是出现了中心分别位于 1883.2 cm^{-1} 和 2441.7 cm^{-1} 的两个宽峰,对应羧基处于羧基/吡啶氢键缔合状态的伸缩振动峰,这已为许多羧基/吡啶氢键缔合超分子体系所证实^[7-10],羰基吸收则从二酸单体的 1675.1 cm^{-1} 蓝移至 1682.9 cm^{-1} ,这应证了羧基从组装前的二酸单元中的羧酸二聚体缔合状态到复合物中羧基与吡啶氮缔合从而使羧基处于游离状态的转变^[14]. 对应羧酸二聚体的 2543.5 和 2659.5 cm^{-1} 的费米共振峰也消失



Scheme 2 Schematic illustration of the main-chain supramolecular liquid crystalline complex

等方法证实了这类苯甲酸羧基与吡啶基之间形成强氢键而非离子键. 事实上,羧基/吡啶氢键^[2,3,7-10,14,16,17]是氢键组装超分子体系常采用的一类主要氢键对. 因而综合这些表征结果我们可以推断,通过羧基/吡啶的氢键缔合形成了如结构示意图 2 所示的主链超分子聚合物液晶. 尽管氢

了,且对应处于二聚体缔合状态的羧基伸缩振动的 3000 cm^{-1} 左右的宽峰在复合物中也已几乎看不到. 图中没有任何反映羧基与吡啶基之间形成离子键的信号,可见此处是形成了较强的氢键而非离子键,文献中^[16,17]已通过红外谱定量分析

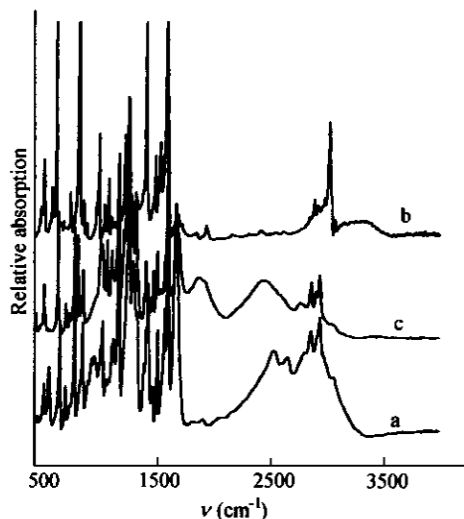


Fig. 3 FTIR spectra of building blocks and complex

键是非共价弱相互作用,但这里氢键与液晶的取向力场是正相关的,两者协同作用的结果使得超分子结构稳定化. 本系列的 4,4'-二羧基- α, ω -二酚氧基烷烃系列二酸单体的合成及其与联吡啶的主链超分子体系的深入研究正在进行中.

REFERENCES

- Bennett G M, Jones B. J Chem Soc, 1939, 420 ~ 425
- Kato T, Frechet J M J. J Am Chem Soc, 1989, 111: 8533 ~ 8534
- Kato T, Frechet J M J. Macromolecules, 1989, 22: 3818 ~ 3819; Erratum, 1990, 23: 360
- Brienne M J, Gabard J, Lehn J M, Stibor I. J Chem Soc, Chem Commun, 1989, 1868 ~ 1870
- Fouquey C, Lehn J M, Levelut A M. Adv Mater, 1990, 2: 254 ~ 257
- Wu X D (武晓东), Zhang G L (张广利), Zhang H Z (张鸿志). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1998, (6): 744 ~ 747
- Kato T. Structure & Bonding, 2000, 96: 95 ~ 146
- Alexander C, Jariwala C P, Lee C M, Griffin A C. Polym Prepr, 1993, 34: 168 ~ 169
- Lee C M, Jariwala C P, Griffin A C. Polymer, 1994, 35: 4550 ~ 4554
- Lee M, Cho B K, Kang Y S, Zin W C. Macromolecules, 1999, 32: 8531 ~ 8537
- Chen D Z, Wan L, Fang J L, Yu X H. Chem Lett, 2001, 1156 ~ 1157
- Donahoe H B, Benjamin L E, Fennoy L V, Greiff D. J Organ Chem, 1961, 26: 474 ~ 476
- Liang A L, Hsu K Y, Li C H, Chang T C. Polymer, 1992, 33: 2217 ~ 2221

- 14 Kato T, Frechet J M J, Wilson P G, Saito T, Uryu T, Fujishima A, Jin C, Kaneuchi F. *Chem Mater*, 1993, 5: 1094 ~ 1100
- 15 Kato T, Kubota Y, Nakano M, Uryu T. *Chem Lett*, 1995, 1127 ~ 1128
- 16 Kato T, Kihara H, Uryu T, Fujishima A, Frechet J M J. *Macromolecules*, 1992, 25: 6836 ~ 6841
- 17 Lee J Y, Painter P C, Coleman M M. *Macromolecules*, 1988, 21: 954 ~ 960

THE MAIN-CHAIN SUPRAMOLECULAR LIQUID CRYSTAL OBTAINED BY HYDROGEN BONDING SELF-ASSEMBLY OF 4,4'-DICARBOXY-1,6-DIPHENOXY HEXANE AND 4,4'-BIPYRIDINE

CHEN Dongzhong¹, WAN Lei¹, FANG Jianglin², YU Xuehai¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Center for Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract 4,4'-Dicarboxy-1,6-diphenoxy hexane was synthesized, having a m. p. of 303.0°C, and its hydrogen bonding associated complex with equal molar 4,4'-bipyridine exhibited thermally stable supramolecular liquid crystal behavior evidenced by DSC, polarized optical microscopy (POM) and FTIR studies. The DSC transition peak temperatures were 209.5, 234.6, 246.2°C in the 2nd heating and 243.2, 211.9, 173.9°C in the 1st cooling respectively, and the transition peak temperatures were reproducible during different thermal cycles except a little difference in the first heating. By comparison with the building blocks, the FTIR measurements indicated clearly the formation of strong hydrogen bonding between the carboxyl and pyridyl groups in the complex. The two broad bands at 1883.2 cm⁻¹ and 2441.7 cm⁻¹ were assigned to the stretching vibration of O-H group of the carboxylic acid in the hydrogen-bonded state of carboxyl-pyridyl units. The carbonyl peak of the carboxylic dimer at 1675.1 cm⁻¹ shifted to 1682.9 cm⁻¹ in the spectrum of the complex, and the two peaks 2543.5 cm⁻¹ and 2659.5 cm⁻¹ which were assigned to the Fermi resonance of the carboxylic dimer disappeared.

Key words Supramolecular liquid crystal, Main-chain type, Hydrogen bond, Self-assembly, 4,4'-Bipyridine, Dicarboxylic acid