

一系列新的席夫碱型液晶高分子冠醚的合成与表征^{*}

李自法 郭 凯 张晓静 张 腾 郑世军

(郑州大学材料工程学院 郑州 450052)

张淑媛

(郑州大学化学系 郑州 450052)

周其凤^{**} 李 磊

(北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 以4,4'-(α , ω -烷亚甲基二酰氧)二苯甲醛和二氨基二苯并-15-冠-5为单体,采用溶液缩聚方法,合成了一类新的席夫碱型液晶高分子冠醚.一种单体采用脂族二酰氯和对羟基苯甲醛反应制备,另一种新的单体采用二硝基二苯并-15-冠-5,在钨-碳催化剂存在下,水合肼还原制备.合成的二硝基和二氨基-二苯并-15-冠-5,未能从IR和¹H-NMR谱图上区分它们的几何异构体.聚合物的分子量不高, M_n 在10100~13000之间.单体的结构通过元素分析、IR、¹H-NMR和MS等方法确证.聚合物的性质采用GPC、DSC、TG和POM等方法进行了研究.发现所有的聚合物加热到各自的熔融温度(T_m)以上都能形成液晶态,在液晶态可以观察到向列相的丝状织构和纹影织构.聚合物的玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度和各向同性温度(T_i)随聚合物分子中柔性间隔基的变化而变化,它们有较高的清亮点温度和宽的液晶态温度范围.WAXD的研究进一步证实了聚合物的液晶性.

关键词 席夫碱,液晶高分子冠醚,合成与表征

液晶冠醚是一类将冠醚环插入或连接在具有液晶性的分子结构中并保持液晶性质的化合物,这种化合物是一类结构有序和功能特性一体化的体系,它是既有液晶特性又有冠醚选择配位能力的新型化合物,它们在分子结构、性能和应用功能等方面都与通常的液晶化合物不同.在分子光子器件、分子离子器件、离子传输与选择识别、仿生膜及分子水平进行信号和信息传递的能力等领域引起了广泛关注^[1-3].液晶高分子冠醚的研究起步较晚,直到1988年,Cowie等^[4]合成了主链含冠醚环的液晶高分子以来,迄今为止涉及含冠醚环的液晶高分子的研究报告甚少^[5-9].

本文以4,4'-(α , ω -烷亚甲基二酰氧)二苯甲醛和二氨基二苯并-15-冠-5为单体,采用溶液缩聚方法,合成了一类新的席夫碱型液晶高分子冠醚,研究结果表明,它们均为向列型热致液晶高分子冠醚,聚合物的玻璃化转变温度、熔融温度和各向同性温度随聚合物分子中柔性间隔基的变化而变化,它们有较高的清亮点和宽的液晶态温度范围.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 氯化亚砷(分析纯,北京中联化工试剂厂),用亚磷酸三苯酯回流3h以上蒸出,收集76.5~77℃馏分;石油醚(分析纯,中国解放军9066厂),用CaH₂回流6h以上蒸出,收集60~90℃馏分;吡啶(分析纯,郑州市化学试剂三厂),用KOH回流5h以上蒸出,收集115~116℃馏分.其它试剂与溶剂都是化学纯或分析纯,使用前未进一步纯化.

1.1.2 仪器 熔点测定采用上海物理光学仪器厂WRS-1型数字熔点仪,升温速率1K/min;元素分析采用MOD 1106元素分析仪;IR测试,采用Nicolet 460红外分光光度计,KBr压片;¹H-NMR测试,采用Bruker DPX-400型核磁共振仪,内标TMS,溶剂DMSO-*d*₆和CF₃COOD;MS测试,采用VG-ZAB-HS质谱仪,EI源;DSC测试,采用NETZSCH DSC-204差示扫描量热分析仪,N₂,升温速率10K/min;TG测试,采用NETZSCH TG-204热分析仪,N₂,升温速率10K/min;GPC测试,采用

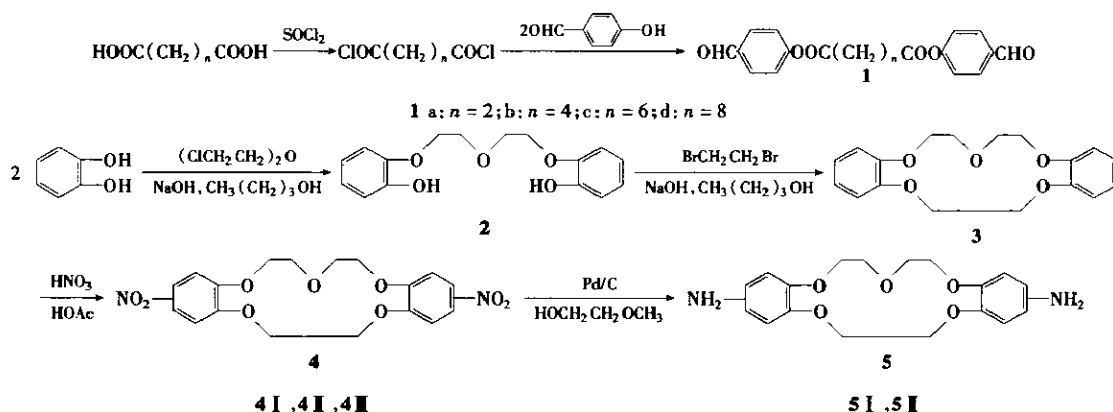
^{*} 2002-04-08 收稿,2002-06-16 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号29974026)和河南省自然科学基金及河南省教育厅自然科学基金资助项目;^{**} 通讯联系人

Waters 515-410-2010 GPC 仪, 流速 1 mL/min, 标样 PS; WAXD 测试, 采用 RIGAKU D/MAX-3B X-射线衍射仪, Cu 靶, 工作电压 35 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速率 5(°)/min, 扫描范围 5 ~ 35°; 液晶态结构

用带热台的 Leica DML 偏光显微镜观察并拍照.

1.2 单体合成

合成路线如下:



1.2.1 4,4'-(α, ω -烷亚甲基二酰氧)二苯甲醛用改进的 Amar^[10] 和 Chien-Hui^[11] 方法制备 以 1b 为例: 在 100 mL 单口瓶中, 加入 14.6 g (0.1 mol) 己二酸和 35 mL 氯化亚砷, 加热至回流. 2 h 后旋出剩余的氯化亚砷, 加少量石油醚洗涤, 旋出石油醚, 得淡黄色油状物己二酰氯. 冰浴下, 向溶有 25.6 g (0.21 mol) 对羟基苯甲醛的 30 mL 干燥吡啶

溶液中, 缓慢滴加 30 mL 上述制得的己二酰氯 THF 溶液. 室温搅拌过夜. 倒入大量水中, 有淡黄色沉淀析出, 过滤. 将粗产品溶于甲苯中, 将上层液体倒入石油醚中, 析出白色沉淀. 用甲醇重结晶得 19.4 g 白色片状晶体. 化合物 1a、1c 和 1d 用类似的方法合成. 化合物的表征数据列于表 1.

Table 1 Characterization data of the compound 1

Compd	Melting point (°C)	Yield (%)	Elemental analysis (% , calc)	¹ H-NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , δ)	IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm ⁻¹)	MS, <i>m/z</i>
			C H			
1a	85.0 ~ 86.2	47.7	66.24 (66.26) 4.03 (4.33)	3.05 (4H, t, —CO—CH ₂ — × 2) 7.29 ~ 7.94 (8H, m, ArH × 8) 10.00 (2H, s, —CHO)	2850 (C—H, aldehyde) 1760 (C=O, ester) 1700 (C=O, aldehyde) 1580 (C=C, aromatic) 1200 (C—O, ester) 1140 (C—H, aromatic)	326 (M ⁺ , 10) 205 (100)
1b	91.6 ~ 92.3	54.8	67.80 (67.79) 5.10 (5.12)	1.89 ~ 1.92 (4H, m, —CH ₂ — × 2) 2.70 (4H, t, —CO—CH ₂ — × 2) 7.28 ~ 7.95 (8H, m, ArH × 8) 10.00 (2H, s, —CHO)	2850 (C—H, aldehyde) 1760 (C=O, ester) 1680 (C=O, aldehyde) 1600 (C=C, aromatic) 1210 (C—O, ester) 1110 (C—H, aromatic)	354 (M ⁺ , 10) 233 (100)
1c	89.5 ~ 90.6	64.6	69.07 (69.10) 5.81 (5.80)	1.49 ~ 1.53 (4H, m, —CH ₂ — × 2) 1.70 ~ 1.83 (4H, m, COCH ₂ CH ₂ × 2) 2.62 (4H, t, —CO—CH ₂ — × 2) 7.26 ~ 7.93 (8H, m, ArH × 8) 10.00 (2H, s, —CHO)	2850 (C—H, aldehyde) 1760 (C=O, ester) 1680 (C=O, aldehyde) 1580 (C=C, aromatic) 1200 (C—O, ester) 1110 (C—H, aromatic)	382 (M ⁺ , 55) 261 (100)
1d	73.8 ~ 75.4	57.9	70.25 (70.23) 6.37 (6.38)	1.41 ~ 1.46 (8H, m, —CH ₂ — × 4) 1.76 ~ 1.79 (4H, m, COCH ₂ CH ₂ × 2) 2.60 (4H, t, —CO—CH ₂ — × 2) 7.26 ~ 7.93 (8H, m, ArH × 8) 10.00 (2H, s, —CHO)	2850 (C—H, aldehyde) 1760 (C=O, ester) 1680 (C=O, aldehyde) 1600 (C=C, aromatic) 1200 (C—O, ester) 1110 (C—H, aromatic)	410 (M ⁺ , 24) 123 (100)

1.2.2 双(2-邻羟基苯氧乙基)醚的制备 按照改进的 Depen^[12]的方法,产率 50.1%.熔点 84.8 ~ 86.5 °C (文献值^[12]: 86 ~ 88 °C).

1.2.3 二苯并-15-冠-5 的制备 参照文献^[13]的方法,熔点 112.6 ~ 113.5 °C. (文献值^[13]: 113.5 ~ 115 °C).

1.2.4 二硝基二苯并-15-冠-5 的制备 参考文献^[14]的方法,经色谱柱(硅胶,乙酸乙酯/正庚烷 = 1/1 为淋洗剂)得 **4 I**, 产率 40.9%, 熔点 167.4 ~ 167.9 °C; **4 II**, 产率 27.5%, 熔点 187.7 ~ 189.6 °C; **4 III**, 产率 8.3%, 熔点 153.4 ~ 166.7 °C.

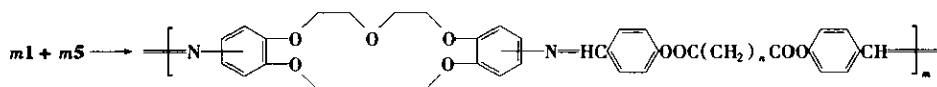
1.2.5 二氨基二苯并-15-冠-5 的制备 参考文献^[14]的方法,化合物 **5 I** (由 **4 I** 还原而得), 产率 91.3%, 熔点 161.7 ~ 163.5 °C; 化合物 **5 II** (由 **4 II** 还原而得), 产率 95.7%, 熔点 181.9 ~ 182.5 °C. **5 I** 和 **5 II** 的表征结果如下: **5 I**: 元素分析(%), 分子式 $C_{18}H_{22}N_2O_5$, 实测值(计算值): C, 62.46 (62.42); H, 6.45 (6.40); N, 8.19 (8.09). IR (KBr, ν/cm): 3408, 3335, 1594 (NH₂), 1594, 1515 (Aromatic

ring framework), 1225, 1060 (Ar—O—C), 1125 (C—O—C), 815 (1, 2, 4-Ar). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 6.73 ~ 6.05 (m, 6H, 2 × ArH₃), 4.72 (s, 4H, 2 × NH₂), 4.17 ~ 3.93 (m, 4H, ArOCH₂CH₂OAr), 3.80 ~ 3.74 (m, 4H, 2 × ArOCH₂), 3.32 ~ 3.29 (t, 4H, 2 × ArOCH₂CH₂O).

5 II: 元素分析(%), 分子式 $C_{18}H_{22}N_2O_5$, 实测值(计算值): C, 62.37 (62.42); H, 6.47 (6.40); N, 8.18 (8.09). IR (KBr, ν/cm): 3400, 3335, 1608 (NH₂), 1590, 1510 (Aromatic ring framework), 1225, 1060 (Ar—O—C), 1122 (C—O—C), 825 (1, 2, 4-Ar). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 6.73 ~ 6.05 (m, 6H, 2 × ArH₃), 4.73 (s, 4H, 2 × NH₂), 4.10 ~ 3.92 (m, 4H, ArOCH₂CH₂OAr), 3.80 ~ 3.75 (m, 4H, 2 × ArOCH₂), 3.32 ~ 3.30 (t, 4H, 2 × ArOCH₂CH₂O).

1.3 聚合物的合成

聚合反应和聚合物结构式如下所示:



6

6 I : 6 II

6 I, 6 II a: n = 2, b: n = 4; c: n = 6; d: n = 8

将单体 **1** 和单体 **5** 按等摩尔比取量, **6 I** 用氯仿(**6 II** 用吡啶)溶解, 在 N₂ 气下于 40 °C 反应 24 h. 倒入三倍甲醇中沉淀, 过滤, 用氯仿洗涤. 真空干燥得桔黄色粉状固体.

2 结果与讨论

首次合成了二硝基和二氨基二苯并-15-冠-5, 未能从 IR 和 ¹H-NMR 谱图区分它们的几何异构体, 由二苯并-15-冠-5, 通过硝化反应, 得到的二硝基二苯并-15-冠-5, 经过色谱柱分离得到 3 种几何异构体 **4 I**、**4 II** 和 **4 III**, 由于 **4 III** 的产率低, 熔程宽, 未进一步纯化, 所以本文中没有用到它.

化合物 **1**、**2**、**3**、**4** 和 **5** 经过元素分析、IR、¹H-NMR 和 MS 等方法测试, 结果与其化学结构一致.

聚合物外观为桔黄色粉末, 室温下溶于 DMF 等溶剂. 由 DSC、TG 测得的热性能和 GPC 测得的分子量列于表 2.

由表 2 可见, 随聚合物分子中柔性间隔段长

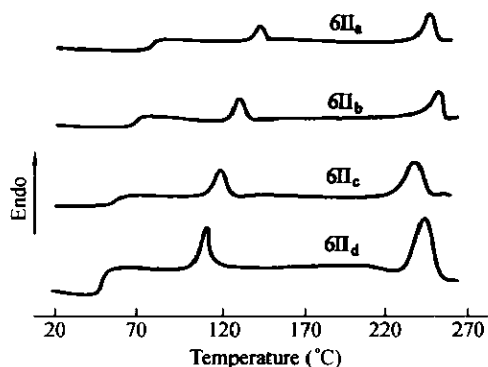


Fig. 1 DSC thermograms (first scan) of polymers **6 Ia** ~ **6 Id**. (heating rate: 10 K/min)

度的增大聚合物 **6 Ia** ~ **6 Id** 的玻璃化转变温度逐渐降低; 聚合物 **6 IIa** ~ **6 IIc** 的玻璃化转变温度和熔融温度也逐渐降低, 液晶态温度范围变宽; 聚合物分子量不高, M_n 在 10100 ~ 13000 之间, 热失重温度在 287 °C 以上.

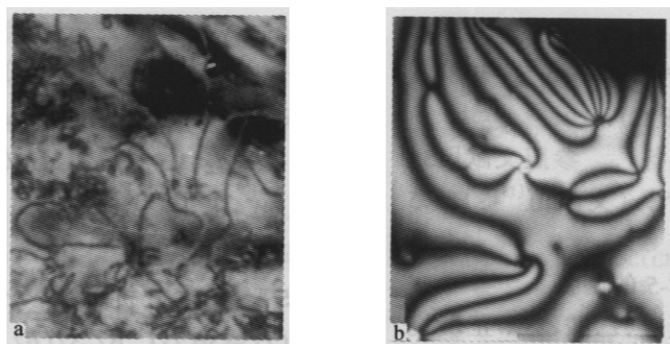


Fig.2 Polarizing optical microscopy photographs of 6I_a(a) and 6II_b(b)

a) Threaded texture, obtained at 210°C (×400);

b) Schlieren texture, obtained at 210°C (×400)

Table 2 Thermal properties and molecular weight of the polymers

Polymers	Phase transition temperature(°C) ^a	Mol(wt) ^b		T_d (°C) ^c
		M_n	M_w	
6I _a	g92.4 K150.4 N251.5 I	10 100	21 000	290.0
6I _b	g78.0 K138.6 N255.3 I	11 000	20 000	302.0
6I _c	g66.5 K155.6 N260.0 I	13 000	25 000	310.0
6I _d	g57.5 K171.5 N258.2 I	12 500	26 000	308.0
6II _a	g85.0 K156.2 N260.5 I	9 000	17 000	287.0
6II _b	g76.5 K140.1 N262.0 I	11 000	21 000	300.0
6II _c	g68.0 K132.2 N255.5 I	11 000	19 000	295.0
6II _d	g54.2 K123.5 N260.0 I	13 000	24 000	297.0

^aDetermined by using DSC and proved by using POM, g: glass transition;

K: crystal; N: nematic; I: isotropic;

^bDetermined by GPC;

^cTemperature of decomposition(5% mass loss in N₂)

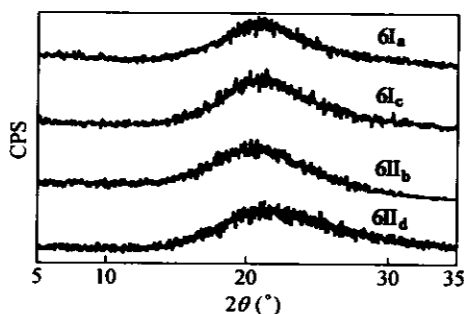


Fig.3 WAXD curves of polymers 6I_a, 6I_c, 6II_b and 6II_a at quenched liquid crystal phase

聚合物经 DSC 检测和偏光显微镜观察, 均具有热致液晶性, 聚合物 6I_a~6I_d 的 DSC 加热曲线如图 1 所示. 由图 1 可见, 在加热过程中, 均出现玻璃化转变、熔融峰和液晶态清亮点峰.

热台偏光显微镜观察和 DSC 测试的结果是一致的. 室温下样品双折射较弱. 随温度升高样品软化, 继续升高温度, 样品熔融后进入液晶态, 呈现出清晰的丝状织构或纹影织构, 表明它们均为向列型热致液晶高分子. 加热至清亮点以上温度时, 样品双折射消失进入各向同性态. 在降温的过程中, 又重新出现双折射. 图 2 为 6I_a 和 6II_b 的液晶态图像.

WAXD 的研究进一步证实了聚合物的液晶性. 图 3 为聚合物 6I_a、6I_c、6II_b 和 6II_a 加热至液晶态, 然后在冰盐水中骤冷淬火, 测得的 WAXD 曲线, 峰包中心位置在 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近, 符合一般冻结的向列型液晶高分子特征.

REFERENCES

- 1 Lehn J M. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27(1): 89 ~ 112
- 2 Zhu Y M, Jia Shinkai S, Nishi J, Matsude T. Chem Lett, 1991, (3): 437 ~ 440
- 3 Zhu Y M, Jia X B, Xiao D, Lu Z H, Wei Y, Wu Z H, Hu Z L, Xie M G. Phys Lett A, 1994, 188(3): 287 ~ 290
- 4 Cowie J M G, Wu H H. Br Polym J, 1988, 20: 515 ~ 519
- 5 Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1989, 22: 2043 ~ 2047
- 6 Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1989, 22: 4408 ~ 4412
- 7 Ungar G, Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1991, 24: 1996 ~ 2002
- 8 Percec V, Johansson G, Rodemhouse R. Macromolecules, 1992, 25: 2563 ~ 2566

- 9 Zhang S Y(张淑媛), Zhao Y B(赵玉彬). Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 1993, 14(1): 199 ~ 122
- 10 Al-Dujaili A H, Jenkins A D, Walton D R M, Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 164: 67 ~ 76
- 11 Li C H, Chang T C. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1991, 29: 361 ~ 367
- 12 Depen D, Dix J P. Leibigs Ann Chem, 1978: 1592 ~ 1597
- 13 Perdesen C J. J Am Chem Soc, 1967, 89(26): 7017 ~ 7038
- 14 Shchori E, Grodzinski J J, Shporer M. J Am Chem Soc, 1973, 95(12): 3842 ~ 3846

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SERIES OF NOVEL SCHIFF BASE LIQUID CRYSTALLINE POLYMER CROWN ETHERS

LI Zifa, GUO Kai, ZHANG Xiaojing, ZHANG Teng, ZHENG Shijun

(College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHANG Shuyuan

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHOU Qifeng, LI Lei

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A novel series of Schiff base type polymer liquid crystalline crown ethers was synthesized for the first time by solution polycondensation from 4, 4'-(alkylene dioxy) dibenzaldehyde (M_1) and diamino-dibenzo-15-crown-5 (M_2) as the monomers. Monomer M_1 has been synthesized by esterification reaction of aliphatic diol chloride and 4-hydroxybenzaldehyde. Monomer M_2 has been synthesized by reduction reaction of dinitrodibenzo-15-crown-5 in the presence 10% Pd/C catalyst and hydrazine hydrate. The geometric isomers of dinitrodibenzo-15-crown-5 and diaminodibenzo-15-crown-5 that were synthesized for the first time can not be differentiated by IR spectrum and ^1H -NMR spectrum. The molecular weights of the polymers are not high, and the M_n of the polymers ranges from 10100 ~ 13000. The monomer structures were identified by using elementary analysis, IR, ^1H -NMR and MS *etc.* The properties of polymers were investigated by using GPC, DSC, TG, WAXD and POM. It was found that all the polymers went into a liquid crystal phase when heated to their melting temperature (T_m). The threaded texture and schlieren texture can be observed. The glass transition temperature (T_g), melting temperature and isotropization temperature (T_i) change with varying the flexible spacer unit in the polymers, all the polymers have higher clearing points and wide mesophase ranges. The WAXD study illustrated that the polymers of **6 I_a**, **6 I_c**, **6 II_a** and **6 II_c** are liquid crystalline with a nematic phase. A dispersive peak at 2θ near 20° appeared on their WAXD curves, which is a typical character for quenched nematic liquid crystal polymers.

Key words Schiff base, Polymer liquid crystalline crown ethers, Synthesis and characterization