

·研究简报·

无机-有机杂化树枝状香蕉形液晶化合物的合成与表征^{*}

潘其维 陈小芳 沈志豪 范星河^{**} 周其凤^{**}

(北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 利用硅氢加成反应制备得到 8 个香蕉形液晶基元尾接于六面体倍半硅氧烷的 8 个顶点之上的杂化树枝状香蕉形液晶化合物. 此化合物的化学结构通过核磁、红外、元素分析和 GPC 表征. 一维和二维 X-射线衍射研究表明, 该化合物具有两个双层近晶 C 相. 对样品施加三角波电压后显示该化合物具有反铁电性.

关键词 六面体倍半硅氧烷, 香蕉形液晶, 无机-有机杂化

香蕉形液晶化合物是分子中含有弯曲中心的分子, 此类化合物具有复杂的自组装行为, 并因此带来了许多特殊的物理性质, 如自发极化, 手性超分子结构的形成等. 香蕉形液晶化合物一般会具有铁电或反铁电的性质, 在光电、电子电路、非线性光学材料等领域有潜在的应用价值^[1-8]. 目前, 通过控制体系的相分离, 从而获得具有不同相态和铁电或反铁电性质的香蕉形液晶化合物是该领域的研究热点之一. 香蕉形液晶基元作为侧基引入到其它化合物体系的工作报道不多, 其中首先需要考虑的是如何在液晶基元上引入活性取代基的同时使液晶基元保持其原有的液晶性. 本文设计合成了以六面体倍半硅氧烷(POSS)为核的外围尾接 8 个香蕉形液晶基元的树枝状分子, 并初步研究了它们的液晶相行为及对电场的响应性质.

1 原料

甲苯(AR) 北京化学试剂公司, Na 回流至二苯酮变蓝后蒸馏备用; 笼形八聚(二甲基硅氧)倍半硅氧烷($Q_8M_8^H$)和催化剂 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷合铂(Pt(dvs))购自 Aldrich 公司; 其它试剂均为市购化学纯或分析纯, 未经处理. 香蕉形液晶前体 3'-[4-(4-*n*-十二烷氧基苯酰氧基)苯酰氧基]-4-(10-十一烯-1-氧基)苯酰氧基联苯(En9B12)按文献[8]方法合成. 前体分子是一个单向液晶化合物, 它在降温过程中有相变序列 Iso 108 (SmCP_A 67) K.

2 表征和测试

元素分析数据以 Elemental Vario EL 元素分析仪测得. ¹H-NMR 用 Bruker ARX 400 核磁共振仪(400 MHz)在 25℃下测得, 溶剂 CDCl₃, 内标 TMS. 分子量和分子量分布用凝胶渗透色谱(GPC)测得, Waters 515, 分离柱 Waters μ -Styragel, 淋洗剂 THF, 流速 1 mL/min, 温度 35℃, 标样聚苯乙烯. 示差扫描量热(DSC)由 TA Instruments Q100 测试, 扫描范围 0~180℃, 升降温速率 2 K/min, 氮气流速 50 mL/min. 广角 X 射线衍射(WAXD)测试使用的仪器是 Philips X'Pert (Cu-K α , $\lambda = 0.154$ nm), 附带 Anton Parr TTK 450 热台和 Anton Parr TCU-100 控温仪. 二维广角 X 射线衍射(2D WAXD)在室温下利用 Bruker D8Discover 衍射仪测得. 探测器为二维探测器 GADDS. 一维小角 X-射线散射, Anton Paar SAXSess 高通量小角 X 射线散射仪. 液晶结构的观察所使用的偏光显微镜(PLM)是 Leica DML. 热台是 Mettler-Toledo 热台控温系统(FP 82 HT 热台和 FP-90 处理器). POSS-8BC 的铁电性测试采用三角波电压法, 所用仪器为 Instec 公司生产的全自动液晶测试仪(ALCT), 测试所用液晶盒也为该公司所产, 厚度为 5 μ m, 内涂聚酰亚胺取向层, 取向方向为平行取向, 液晶盒型号为 LC3-5.0. 测试之前, 取少量样品放置在空液晶盒入口处, 然后将液晶盒放置在热台上, 升温至清亮点温度以上, 处于各向同性相的样品由于毛细作用, 进入液晶盒, 当样品充满测试区(0.5 cm $\times$ 0.5 cm)后, 缓慢降至室温. 进行电光响应测试时, 将灌好

^{*} 纪念何炳林院士逝世 1 周年约稿 2008-03-13 收稿, 2008-03-21 修稿 国家自然科学基金(基金号 20634010, 20574002, 20504002)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: fanxh@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn

样品的液晶盒升温至各向同性相后,缓慢降温(1~2 K/min)至样品进入液晶态,然后施加外电场,观察液晶织构变化。

3 POSS-8BC 的合成

将 $Q_8M_8^H$ (0.020 g, 0.02 mmol) 与香蕉形液晶前体 En9B12 (0.158 g, 0.18 mmol) 加入带磁子的 Schlenk 管中,抽真空,通氩气,反复 3 次后,加入 2.0 mL 甲苯,待管中固体全部溶解后加入催化剂 Pt(dvs) (10 μ L). 约 5 min 之后反应体系变成黄色,室温下搅拌 18 h. 反应结束后旋干甲苯,分别用二氯甲烷和二氯甲烷/乙酸乙酯(40:1)作展开剂进行柱色谱分离,即得到含 8 个香蕉形液晶基元的树枝状分子 POSS-8BC 0.145 g (91%). 具体合成路线如示意式 1 所示. ^1H -NMR (δ): 8.29 (d, 16H, Ar-H), 8.15 (q, 32H, Ar-H), 7.63 (d, 16H, Ar-H), 7.49 (d, 16H, Ar-H), 7.44 (s, 8H, Ar-H), 7.37 (d, 16H, Ar-H), 7.27 (d, 16H, Ar-H), 7.21 (m, 8H, Ar-H), 6.97 (d, 16H, Ar-H), 6.96 (d, 16H, Ar-H), 4.03 (m, 32H, OCH_2), 1.82 (m, 32H, OCH_2CH_2), 1.48 (m, 32H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.29 (m, 240H, CH_2), 0.88 (t, 24H, CH_3), 0.60 (m, 16H, $SiCH_2$), 0.13 (s, 48H, $Si(CH_3)_2$). ^{13}C -NMR (δ): 164.82, 164.42, 164.26, 163.78, 163.51, 155.37, 151.27, 150.78, 142.08, 137.68, 132.37, 132.25, 131.78, 129.79, 128.17, 126.81, 124.62, 122.12, 122.06, 121.43, 120.92, 120.50, 120.34, 114.37, 114.23, 68.35, 68.29, 33.47, 31.87, 29.70, 29.61, 29.58, 29.53, 29.50, 29.45, 29.43, 29.30, 29.13, 29.04, 26.02, 25.93, 22.97, 22.64, 17.69, 14.07, -0.34. IR (ν , cm^{-1}): 1736

(versus, sharp, $C=O$), 1257 (versus, sharp, $Si-O-SiO_3$), 1069 (versus, broad, $O_3Si-O-SiO_3$). 计算值: $C_{464}H_{584}Si_{16}O_{84}$ $\bar{C}$ 70.06, H 7.40. 实验值 $\bar{C}$ 69.55, H 7.44. GPC 分析 $M_n = 11700$, $M_w/M_n = 1.04$.

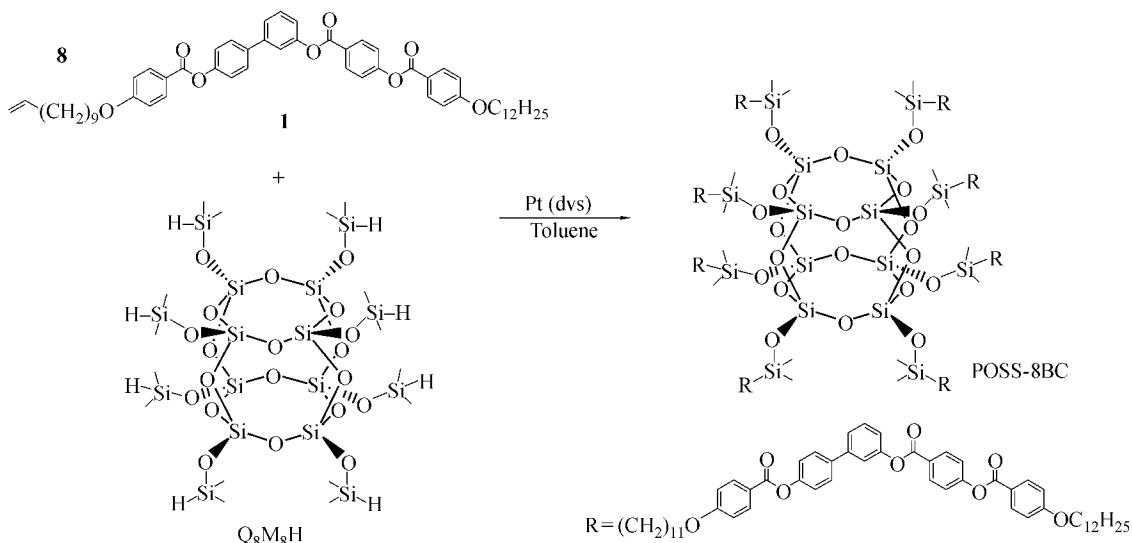
4 结构表征

六面体倍半硅氧烷($Q_8M_8^H$)与香蕉形液晶前体 En9B12 通过 Karstedt 催化剂在室温下反应得到含 8 个香蕉型液晶基元的杂化树枝状液晶 POSS-8BC (如示意式 1 所示). 通过 FT-IR 检测 $Si-H$ 键消失来判断反应是否已完成. ^1H -NMR、元素分析以及 GPC 测试结果表明得到的样品结构准确,并且纯度高.

5 液晶相行为

树枝状香蕉形液晶化合物(POSS-8BC)以 2 K/min 升降温的 DSC 测试结果表明,化合物的相变序列为, K 96 $^{\circ}C$ (3.4 kJ/mol) SmC' $_{A2}$ P $_A$ 132 $^{\circ}C$ (6.3 kJ/mol) SmC $_{A2}$ P $_A$ 143 $^{\circ}C$ (22.6 kJ/mol) I.

化合物的液晶相结构通过 WAXD 来确定. 图 1 (a) 是树枝状香蕉形液晶化合物(POSS-8BC)以 2 K/min 降温得到的变温一维 WAXD 测试结果. 由图可知, 145 $^{\circ}C$ 时低角度部分衍射比例为 2:3:4:5:6, 第一个衍射峰对应的 d 值为 4.00 nm, 高角度部分出现一个弥散的宽峰 ($d = 0.46$ nm), 表明样品为近晶相; 135 $^{\circ}C$ 时小角部分衍射其比例为 2:3:4:5:6, 第一个衍射峰对应 d 值为 3.84 nm, 高角度部分出现一个弥散的宽峰 ($d = 0.42$ nm). 此时, 对应于六面体倍半硅氧烷结构的衍射峰在 d 值分别为 0.56, 0.53, 0.47 nm 处出现, 这清楚地表明在这个温度时六面体倍半硅氧烷是以有序结构存在的. 95 $^{\circ}C$ 时,



Scheme 1 Synthesis of POSS-8BC

样品可能发生结晶. 根据一维 SAXS 实验结果 (图 1b), 树枝状香蕉形液晶化合物的两个液晶相

对应的层状相周期分别为 8.0 nm 和 7.7 nm.

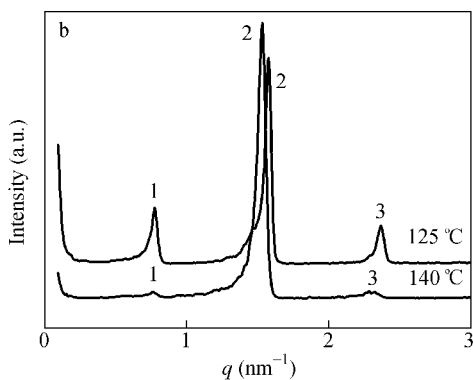
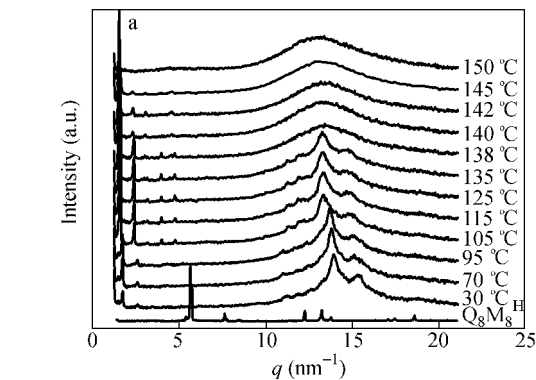


图 1 (a) Set of 1D WAXD patterns of POSS-8BC with a cooling rate of 2 K/min at different temperatures ; (b) 1D SAXS patterns of POSS-8BC at different temperatures during cooling

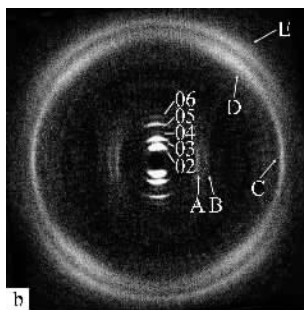
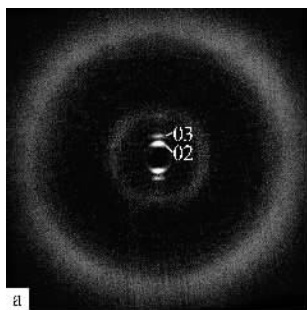


图 2 2D WAXD patterns of POSS-8BC at 140 °C (a) and 125 °C (b) with X-ray beam being perpendicular to the mechanically sheared direction

图 2(a) 是树枝状香蕉形液晶化合物 (POSS-8BC) 在 140 °C 取向后的二维 WAXD. 低角度部分分子午线方向上的衍射 $2\theta = 2.2^\circ$ ($d = 4.0$ nm) 和 $2\theta = 3.4^\circ$ ($d = 2.6$ nm) 对应层状相的二级与三级衍射. 另外在 $2\theta = 19.5^\circ$ ($d = 0.46$ nm) 处有 4 个对称的弥散衍射弧, 表明分子在层内是倾斜的, 衍射弧的峰值处位置距离赤道线方向偏转 45° , 对应于分子在层内相对层的法线方向倾斜 45° . 结合 1D SAXS 实验中测得的层周期为 8.0 nm, 远远大于香蕉形液晶的伸直长度 (约 4.8 nm). 因此, 样品 POSS-8BC 在此液晶态下具有双层近晶 C 相结构.

树枝状香蕉形液晶化合物 (POSS-8BC) 随温度降低可以进入另一相态, 图 2(b) 是 125 °C 取向后的二维 WAXD. 图中低角度部分在子午线方向上可以明显地看到 5 对衍射弧, 广角部分亦出现两套共八个对称的衍射弧 (图 2b 中 D、E). 同时, 对应于六面体倍半硅氧烷有序结构的衍射 (图 2b 中

A ~ C) 出现. 此温度下 POSS-8BC 也形成双层近晶 C 相, 层间距离为 7.7 nm, 无机六面体倍半硅氧烷的二维有序结构在双层结构中间.

6 电光响应

对树枝状香蕉形液晶化合物 (POSS-8BC) 进行了电光响应测试. 在两个液晶态下, POSS-8BC 在三角波电压下都得到较强的双峰极化电流响应信号, 显示其具有反铁电响应 (图 3a 和 3c). 同时, 样品的圆形织构中的消光十字随着电场方向的改变而发生转动. 当电场撤销后, 偏光织构的双折射变弱, 黑十字与起偏器和检偏器垂直或平行 (如图 3b 和 3d), 表明层间分子具有反向排列. 根据实验结果, 可判断 POSS-8BC 在高温时具有 $\text{SmC}_{A2} \text{P}_A$ 相, 较低温度具有 $\text{SmC}'_{A2} \text{P}_A$ 相 (SmC_A 表示层间分子反向排列的 SmC 相, 2 表示双层结构, ' 表示六面体倍半硅氧烷在层间发生的二维有序结构, P_A 表示反铁电相).

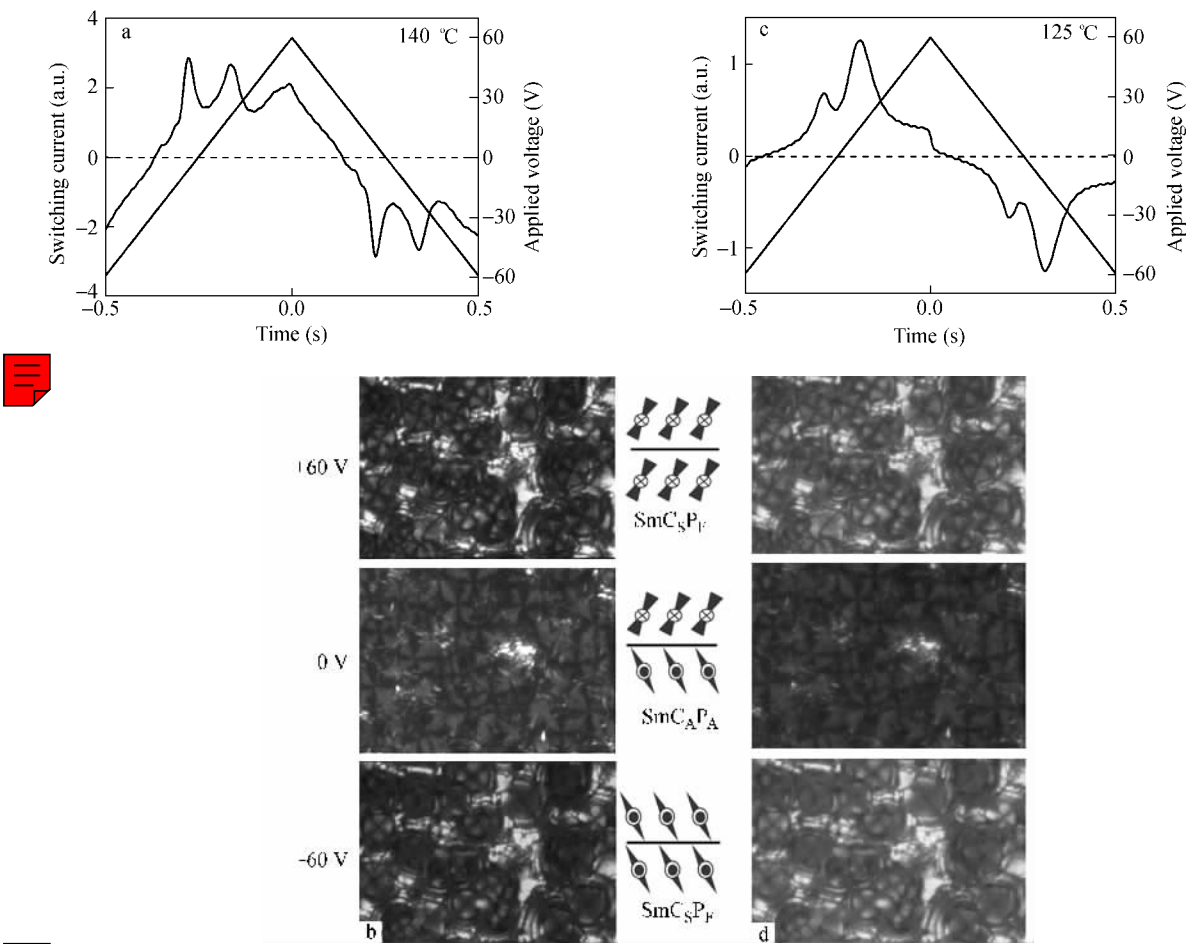


Fig. 3 Switching current responses of POSS-8BC at 140 °C (a) and 125 °C (c) by using a 5 μ m ITO-coated cell from instec. Switching behaviors observed under POM at 140 °C (b) and 125 °C (d)

综上所述,香蕉形液晶前体 $En9B12$ 是单向液晶.通过硅氢加成反应把其尾接到 POSS 的 8 个顶点之上,所得的杂化液晶材料 POSS-8BC 具有双向液晶性,表明无机 POSS 的存在能稳定香蕉形液晶的液晶相.对于 POSS-8BC,其在升温过程中可

以发育出两个反铁电双层近晶 C 相.双层结构的形成是由于 POSS 具有强烈的聚集倾向和香蕉形液晶的空间位阻效应.在较低温度的液晶相中,POSS 可能形成有序排列,而与香蕉形液晶基元发生微观相分离.

REFERENCES

- 1 Link D R, Natale G, Shao R, MacLennan J E, Clark N A, Korblova E, Walba D M. Science, 1997, 278: 1924 ~ 1927
- 2 Heppke G, Moro D. Science, 1998, 279: 1872 ~ 1873
- 3 Pelzl G, Diele S, Weissflog W. Adv Mater, 1999, 11: 707 ~ 724
- 4 Ros M B, Serrano J L, de la Fuente M R, Folcia C L. J Mater Chem, 2005, 15: 5093 ~ 5098
- 5 Takezoe H, Takanishi Y J. J Appl Phys, 2006, 45: 597 ~ 625
- 6 Umadevi S, Sadashiva B K. Chem Mater, 2006, 18: 5186 ~ 5192
- 7 Niori T, Sekine T, Watanabe J, Takezoe H. J Mater Chem, 1996, 6: 1231 ~ 1233
- 8 Chen X F, Tenneti K K, Li C Y, Bai Y W, Wan X H, Fan X H, Zhou Q F, Rong L X, Hsiao B S. Macromolecules, 2007, 40: 840 ~ 848

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN INORGANIC-ORGANIC HYBRID BENT-CORE LIQUID CRYSTAL WITH A CUBIC SILSESQUOXANE CORE

PAN Qiwei, CHEN Xiaofang, SHEN Zhihao, FAN Xinghe, ZHOU Qifeng

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract An organic-inorganic hybrid bent-core liquid crystal (BCLC) with eight bent-core mesogens end-attached to inorganic polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) cores was synthesized and characterized to study how the inorganic cubic core may affect the liquid crystalline phase behavior and electro-optical properties of the BCLC. POSS-8BC was successfully synthesized by hydrosilylation reaction of $Q_8M_8^H$ and 3'-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy) benzoyloxybiphenyl with Pt (dvs) as catalyst in high yield. Well-defined chemical structure of POSS-8BC was confirmed by NMR, IR, elemental analysis, and GPC. Liquid crystalline phase behavior of this compound was investigated by differential scanning calorimetry, 1D and 2D wide-angle X-ray diffractions, and small-angle X-ray scattering. Meanwhile, electro-optical characterization was carried out by applying a triangular wave electric field. Response current was measured, and texture change under the electric field was observed. Two bilayer antiferroelectric SmC phases can be confirmed for POSS-8BC. In the higher temperature LC phase, the arrangement of POSS cores in the layer is not ordered. It is a conventional $SmC_{A2}P_A$ phase with layer thickness of 8.0 nm. In the lower temperature LC phase, layer thickness decreases to 7.7 nm. POSS cores form a two-dimensionally ordered structure between two bilayers. It is a bilayer $SmC_A P_A$ phase with inorganic nano-size mesophase dispersed in it. To our best knowledge, it is the first antiferroelectric LC phase with inorganic nano-size mesophase dispersed in it.

Keywords POSS, Bent-core liquid crystal, Inorganic-organic hybrid