

文章编号: 1007-2780(2010)05-0617-05

# $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷的 制备及液晶性能的研究

贺昌海<sup>1,2</sup>, 张超灿<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070, E-mail: hechanghai63@163.com;

2. 湖北轻工职业技术学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 偶氮苯及其衍生物是性能良好的介晶基团, 含偶氮苯的分子有广泛的用途。文章报道了  $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷(ZO<sub>n</sub>, 亚甲基数  $n$  为 2~6) 的制备, 所合成化合物的结构由红外光谱分析(IR)和核磁共振(<sup>1</sup>H NMR)测试确定。示差扫描量热(DSC)测试及偏光显微镜(POM)观察显示, 产物 ZO<sub>2</sub> 未表现出液晶性, ZO<sub>3</sub> 显双向液晶性, 呈近晶相; ZO<sub>4</sub>、ZO<sub>5</sub>、ZO<sub>6</sub> 呈单向液晶性, 为向列相。它们的织构随  $n$  的增大而逐渐改善, ZO<sub>6</sub> 的偏光织构最完善。

**关 键 词:** 偶氮苯; 溴代烷; 液晶性

中图分类号: O753<sup>+</sup>.2 文献标识码: A

## Synthesis and Mesogenic Behaviours of 1-Bromo- $\omega$ -(4-methoxyazobenzene-4'-oxy) Alkans

HE Chang-hai<sup>1,2</sup>, ZHANG Chao-can<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, Wuhan University of Technology,

Wuhan 430070, China, E-mail: hechanghai63@163.com;

2. Hubei Light Industry Technology Institute, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Azobenzene and its derivatives are widely used mesogenic groups. In this paper, 1-bromo- $\omega$ -(4-methoxyazobenzene-4'-oxy)alkanes(ZO<sub>n</sub>) have been synthesized in which the number of methylene unit varies from 2 to 6. The structures of the synthesized compounds were confirmed by IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The differential scanning calorimetry (DSC) measurement and polarizing optical microscope (POM) observation showed that the resulting compounds exhibited thermotropic liquid crystalline mesomorphism except for ZO<sub>2</sub>. ZO<sub>3</sub> displayed smectic phase, and ZO<sub>4</sub>, ZO<sub>5</sub> and ZO<sub>6</sub> showed nematic phase. The texture pattern became more perfect with the increase of methylene number.

**Key words:** azobenzene; bromoalkanes; mesogenic behaviour

## 1 引 言

光电信息材料是信息社会的重要物质基

础,对光电信息技术的发展起决定性的作用。偶氮苯及其衍生物是光电信息材料的重要组成部分,它们具有良好的介晶性能,广泛应用于光

收稿日期: 2010-04-09; 修订日期: 2010-05-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 200474049); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (No. 20040497001)

作者简介: 贺昌海 (1963-), 男, 湖北松滋人, 博士, 副教授, 研究方向: 功能信息材料。

电显示材料<sup>[1-2]</sup>。由于具有独特的顺反异构,在光波的照射下能够发生顺反异构体的相互转换而导致体积及形状的改变。近十几年来,偶氮苯及其衍生物在光电器件的开发与应用领域备受关注<sup>[3-5]</sup>。含偶氮苯基团的分子可接枝到多种柔性的聚合物主链上,如聚(甲基)丙烯酸<sup>[6]</sup>、聚羟基苯乙烯<sup>[7]</sup>、聚环氧氯丙烷<sup>[8]</sup>、聚环硫氯丙烷<sup>[9]</sup>及聚乙烯亚胺<sup>[10]</sup>等,生成侧链液晶高分子。含偶氮苯的液晶聚合物具有良好的信息存储性能和较高的存储密度,可在玻璃化温度以下长时间保存,具有很好的抗疲劳性与反复擦写等性能<sup>[11]</sup>。

$\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷是含偶氮类介晶基团的重要化合物,可作为显示材料;又由于其具有很高的活性,所以也是合成其他偶氮类液晶化合物的中间体<sup>[8-10]</sup>。在制备时,4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯与二溴烷烃反应很容易生成双取代的副产物,而导致产率较低和提纯困难。本文通过改进反应条件提高了 $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷的产率,研究了此类化合物的液晶性能及其随亚甲基数变化的规律。

## 2 实 验

### 2.1 主要试剂与仪器

二溴烷烃(亚甲基数为 2~6)为化学纯,减压蒸馏,宜兴东方化工厂生产;乙醇为分析纯,镁干燥后蒸馏,上海国药集团生产;其他试剂为市售,没有进一步的处理。

采用 Nicolet-170SX 型红外光谱仪对样品的红外光谱进行测试分析,样品用 KBr 压片制备。<sup>1</sup>H NMR 分析采用美国 Varian 公司的 Varian-Mercury VX-300H 核磁共振仪,以 CDCl<sub>3</sub> 为溶剂,TMS 为标准物质。采用美国 TA 公司的 DSC-Q10 示差扫描量热仪研究样品的热力学性质,分析时升降温速率为 20 °C/min,温度范围为 0~200 °C,氮气气氛。采用热台偏光显微镜 (THMS 600 Stage) 观察样品的织构,该显微镜配置有 OLYMPUS 全自动曝光摄像系统(日本),放大倍数为 200~500。

### 2.2 合成路线

甲氧基偶氮苯溴代烷的制备按图 1 中的反应式进行。

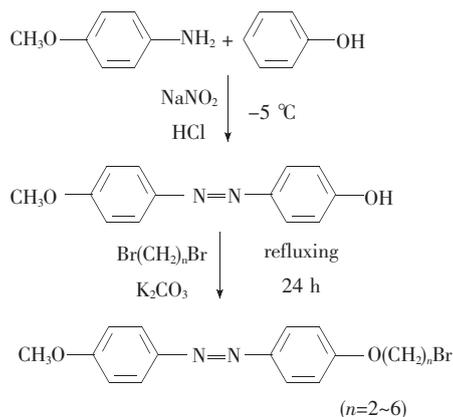


图 1  $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷的制备反应式  
Fig. 1 Reaction scheme for the synthesis of 1-Bromo- $\omega$ -(4-methoxyazobenzene-4'-oxy) alkanes

### 2.3 4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯的制备

4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯采用文献<sup>[8]</sup>、<sup>[9]</sup>报道的方法制备。将 25.5 g 的对甲氧基苯胺中溶解在 250 mL、3 mol/L 的 HCl 中并冷却到 0 °C 左右,将 14.45 g 的 NaNO<sub>2</sub> 溶解在 75 mL 的蒸馏水中,慢慢滴入 0 °C 的对甲氧基苯胺的盐酸溶液中得到重氮盐溶液,再将 19.7 g 的苯酚加入 200 mL 质量分数为 10% 的 NaOH 中,冷却至 0 °C,慢慢倒入制备的重氮盐中,在 0 °C 时反应 10 min,用盐酸酸化,水洗 3 次,抽滤,在真空中干燥 24 h,得黄色粉末。

产率:37 g, 82%;

熔点:140~141 °C;

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 410 (O—H), 2 954 (C—H), 1 230 (C—O, Ph—O—C);

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 7.9~6.9 (m, aromatic, 8H), 3.9 (s, OCH<sub>3</sub>, 3H)。

### 2.4 $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷的合成

$\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷(ZOn,  $n=2\sim6$ )按照参考文献<sup>[10]</sup>、<sup>[12]</sup>报道的方法合成并进行改进。将 0.10 mol 的二溴烷烃与 0.01 mol 的 4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯混合加入三口烧瓶中,加入 0.1 mol 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和镁干燥的乙醇 100 mL,回流搅拌 24 h,趁热过滤,滤渣用丙酮洗 3 遍,混合滤液和洗液,减压蒸除乙醇和丙酮,加入 200 mL 的石油醚将产物沉淀,过滤,将粗产物溶解在 100 mL 95% 的热乙醇中并趁热过滤,重结晶两次。用硅胶板检测纯度,在真空中 50 °C 下干

燥 48 h, 称重, 计算产率, 它们的结构用红外光谱 (IR) 和核磁共振 ( $^1\text{H NMR}$ ) 进行表征。

(1) 2-(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧) 溴代乙烷 (ZO2)

产率: 67%;

熔点: 98~100 °C;

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1 249 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ) 1 498 ( $-\text{N}=\text{N}-$ );

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.89~7.00 (m, aromatic, 8H), 4.38 (t,  $\text{OCH}_2$ , 2H), 3.86 (s,  $\text{PhOCH}_3$ , 3H), 3.68 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 2H)。

(2) 3-(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧) 溴代丙烷 (ZO3)

产率: 75%;

熔点: 98~100 °C;

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1 254 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1 499 ( $-\text{N}=\text{N}-$ );

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.89~7.00 (m, aromatic, 8H), 4.18 (t,  $\text{OCH}_2$ , 2H), 3.90 (s,  $\text{PhOCH}_3$ , 3H), 3.62 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 2H), 2.4 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , 2H)。

(3) 4-(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧) 溴代丁烷 (ZO4)

产率: 55%;

熔点: 112~114 °C;

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1 247 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1 947 ( $-\text{N}=\text{N}-$ );  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.89~7.00 (m, aromatic, 8H), 4.08 (t,  $\text{OCH}_2$ , 2H), 3.90 (s,  $\text{PhOCH}_3$ , 3H), 3.50 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 2H), 2.11~1.99 (m,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2$ , 4H)。

(4) 5-(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧) 溴代戊烷 (ZO5)

产率: 75%;

熔点: 94~96 °C;

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1 247 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1 498 ( $-\text{N}=\text{N}-$ );

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.88~6.99 (m, aromatic, 8H), 4.05 (t,  $\text{OCH}_2$ , 2H), 3.89 (s,  $\text{PhOCH}_3$ , 3H), 3.45 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 2H), 1.99~1.66 (m,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ , 6H)。

(5) 6-(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧) 溴代己烷 (ZO6)

产率: 51%;

熔点: 106~108 °C;

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1 247 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1 499 ( $-\text{N}=\text{N}-$ );

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.88~7.00 (m, aromatic, 8H), 4.19 (t,  $\text{OCH}_2$ , 2H), 3.90 (s,  $\text{PhOCH}_3$ , 3H), 3.44 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 2H), 1.54~1.91 (m,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ , 8H)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 合成条件及结构探讨

合成中对文献报道的方法进行了改进, 用无水乙醇代替丙酮作为溶剂。由于生成产物的溶解度在乙醇中比在丙酮中要小, 所以减少了产物进一步双烷基化的副反应, 提高了产率, 并使提纯操作更容易。本反应中二溴烷烃的用量 10 倍于 4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯, 可以减少双烷基化副产物, 使提纯相对容易, 提高了产率, 未反应的二溴烷烃可回收。另外, 反应的温度也不易过高, 保持在 60 °C 反应 24 h 即可保证反应完全; 否则, 温度过高会增大所生成的单烷基化产物在乙醇中的溶解度而继续反应, 从而增大了双烷基化副产物含量。

甲氧基偶氮苯烷基溴的同系物具有相似的外谱图和很明确的特征吸收峰, 这些峰型和数据与预期的结构和文献报道值相符。其核磁共振图谱 ( $^1\text{H NMR}$ ) 的数据在前面的合成中已列出, 根据核磁共振谱图上吸收峰的位置、强度 (积分面积) 和精细结构 (峰数) 可确定所合成化合物具有所希望的具体结构。图 2 为 ZO6 的核磁图谱 ( $^1\text{H NMR}$ )。

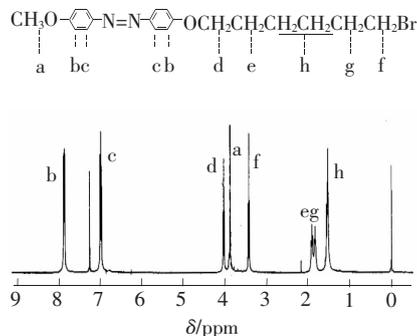


图 2 6-(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧) 溴代己烷 (ZO6) 的  $^1\text{H NMR}$  图谱 ( $\text{CDCl}_3$ )

Fig. 2  $^1\text{H NMR}$  spectra of 1-bromo-6-(4-methoxyazo-benzene-4'-oxy)hexane ( $\text{CDCl}_3$ )

### 3.2 液晶性质的研究

#### 3.2.1 示差扫描量热(DSC)表征

测量时,取样品 2~4 mg,以 20 °C/min 的速

表 1  $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷的热力学性质

Table 1 Thermal properties of 1-Bromo- $\omega$ -(4-methoxyazobenzene-4'-oxy)alkanes

样品	相转变温度(°C)		相应的焓变(J/g)	
	升温	降温	升温	降温
ZO2	K 128.5 I	K 98.2 I	K 125.7 I	K 111.7 I
ZO3	K 96.1 N 109.6 I	K 66.5 N 83.8 I	K 60.3 N 0.8 I	K 48.5 N 0.9 I
ZO4	K 111.9 I	K 67.3 N 104.1 I	K 125.7 I	K 86.1 N 1.8 I
ZO5	K 95.9 I	K 80.1 N 94.6 I	K 96.9 N 1.1 I	K 90.5 N 2.1 I
ZO6	K 102.3 I	K 83 N 97.5 I	K 80.3 I	K 71.4 N 1.4 I

在测试中,ZO2 在升降温过程中,分别只出现了一个熔融峰和一个凝固相变峰,没有液晶峰出现,表明其没有介晶相,不显液晶性。ZO3 在升降温过程中,分别出现了两个峰,熔融峰和各向同性态向液晶态和液晶态向晶态的相变峰,说明 ZO3 是具有结晶性的双向液晶小分子。其余 ZO4、ZO5 和 ZO6 在升温过程中只出现了一个熔融峰(图 3(a)),而在降温时出现了两个峰(图 3(b)),因此,它们应为典型的单向性液晶的行为转

度进行升降温,取第二次 DSC 升、降温曲线数据。 $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷(ZOn)的曲线显示在图 3 中,从中获得的数据列在表 1 中。

变。在降温曲线中,较低温度处的峰应为熔融转变峰,其焓变较大;在较高温度处出现的峰对应液晶基元由液晶态向各向同性态液体的转变峰,对应的焓变较小。比较 5 个样品的数据可以发现,它们的熔点与亚甲基的数目有关,有很强的奇偶效应,奇数碳原子的熔点都低于 100 °C。

#### 3.2.2 POM 观察分析

偏光显微观察(POM)是研究液晶基元相变

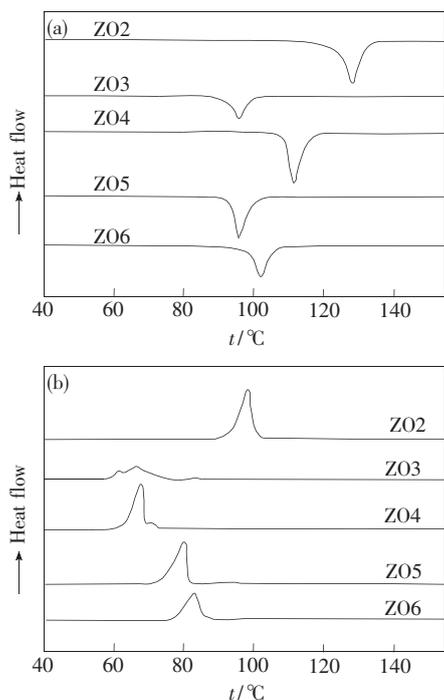


图 3 ZO<sub>n</sub> 的 DSC 曲线(速率 20 °C/min). (a) 升温过程; (b) 降温过程.

Fig. 3 DSC thermogram of ZO<sub>n</sub> at rate 20 °C/min. (a) heating; (b) cooling.

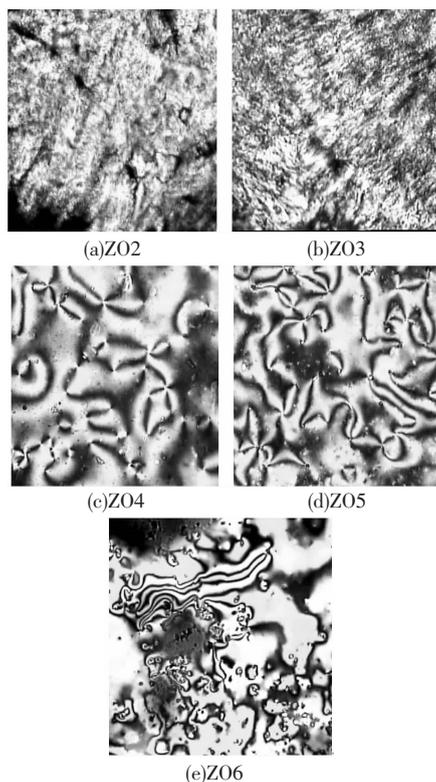


图 4 ZO<sub>n</sub> 的 POM 织构图(从各向同性相冷却观察)

Fig. 4 POM of ZO<sub>n</sub> textures upon cooling from isotropic phase taken at mesogenic temperature

行为的一种基本手段,能够直观地观察到液晶基元的整个相变过程。在光学织构的测定中,样品被反复加热冷却两次,控制升温速率  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,降温速率  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。记录样品在不同状态的织构和相应的温度,再进行比对分析。图4是含介晶基元单体  $\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷(ZOn)在介晶温度范围内的POM织构图,它清楚地展示了偏光织构随亚甲基数改变的变化过程。

图4显示,ZO2升温熔化后在降温过程中观察到的折射现象,很明显它不是织构,不具有热力学液晶相,与DSC测试的数据一致。ZO3升温熔化后,出现双折射,加到  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,双折射现象消失,再降温时,出现织构,近似于近晶相,可知是双向液晶性。

ZO4、ZO5和ZO6的织构图形基本相似,在

升温熔化后,降温过程中观察到双折射现象,显纹影织构,表明它们呈向列相;随亚甲基数目的增多,织构愈来愈完善、典型。它们表现为单向液晶性,与DSC分析的结果相一致。

## 4 结 论

$\omega$ -(4-甲氧基-4'-偶氮苯氧)溴代烷的合成反应以干燥的无水乙醇作溶剂方法可行,并可提高产率;红外光谱和核磁共振( $^1\text{H NMR}$ )分析结果表明其结构与预期相符。产物的DSC测试及偏光观察显示,ZO2不表现出液晶性,ZO3显双向液晶性,呈近晶相,但不能确定近晶相类型;ZO4、ZO5、ZO6呈单向液晶性,为向列相,它们的纹影织构随  $n$  的增大而逐渐改善,其中以ZO6的偏光织构最为完善。5个化合物的熔点显示出奇偶效应。

## 参 考 文 献:

- [1] Komitov L, Helge B, Andersson G, *et al.* Photochromic ferroelectric liquid-crystalline polymer [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, 203(10):1724-1729.
- [2] Gibbons W M, Kosa T, Platty M, *et al.* Continuous grey-scale image storage using optically aligned nematic liquid crystals [J]. *Nature*, 1995, 377(6544):43-46.
- [3] Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, *et al.* Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[[4'-[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene] [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(8):2268-2273.
- [4] Ikeda T, Tsutsumi O. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films [J]. *Science*, 1995, 268(5219):1873-1875.
- [5] Natansohn A, Xie S, Rochon P. Azo polymers for reversible optical storage. 2. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(20):5531-5532.
- [6] Li M, Zhou E, Xu J, *et al.* Synthesis and characterization of polyacrylates containing charge transfer groups [J]. *Poly Bull.*, 1995, 35(1):65-72.
- [7] Tanaka S, Kim H K, Sudo A. Anisotropic photomechanical response of stretched blend film made of polycaprolactone-polyvinyl ether with azobenzene group as side chain [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209(20):2071-2077.
- [8] He C H, Zhang C C, Xie M L, *et al.* Synthesis and thermal properties of side-chain liquid crystalline poly[1-((4-methoxy-4'-oxy-azobenzene)alkyl)-thio]-2,3-epoxypropane] [J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(11):1321-1328.
- [9] He C H, Zhang C C, Zhang O S. Synthesis and thermal behaviours of side-chain liquid crystalline poly[N-(4-methoxyazobenzene-4'-oxy-alkyl)ethyleneimine] [J]. *Liq. Cryst.*, 2009, 36(4):379-387.
- [10] He C H, Zhang C C, Zhang O S. Synthesis and thermal properties of polythioether-based liquid crystalline polymers containing azobenzene in the side-chain [J]. *Polym. Int.*, 2009, 58(9):1071-1077.
- [11] Shannon P J, Gibbons W M, Sun S T. Patterned optical properties in photopolymerized surface-aligned liquid-crystal films [J]. *Nature*, 1994, 368(6471):532-533.
- [12] 李岳, 刘立新, 安春爱, 等. 树枝状硫醇分子合成及树枝状硫醇/金组装膜取向液晶能力计算 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(4):493-496.