

# 苯并菲类液晶高分子合成及应用

于颖敏\*

(中国石油大学胜利学院, 化学与化工学院, 东营 257000)

**摘要:** 苯并菲液晶材料能够自组装成柱状相, 被广泛应用在光电材料方面、功能分子膜、信息储存等方面。苯并菲衍生物合成方法简单, 并且具有非常良好的光电性质, 引起了研究者的广泛关注。苯并菲液晶高分子可以分为不同的类型, 其合成方法也不相同。本文在简单介绍苯并菲液晶高分子合成方法的同时, 对苯并菲液晶高分子的应用也做简要的概括。

**关键词:** 苯并菲衍生物; 高分子; 合成; 液晶材料

## 引言

根据分子量的大小苯并菲衍生物可以分为低聚物和高分子, 与低聚物苯并菲衍生物相比, 苯并菲高分子化合物具有机械强度高、便于加工、良好的热稳定性和化学稳定性等优点。按结构差异, 苯并菲液晶高分子可以分为侧链型苯并菲液晶高分子、主链型苯并菲液晶高分子、苯并菲类液晶弹性体和超支化苯并菲液晶高分子。它们在结构上差异很大, 各具特点, 其合成方法也各有特色。

## 1 苯并菲高分子液晶的合成

苯并菲衍生物的制备方法<sup>[1~9]</sup>有多种, 可以合成各种不同的苯并菲衍生物, 包括对称六取代苯并菲、不对称带有官能团苯并菲衍生物、以及  $\alpha$ -取代六烷氧基苯并菲衍生物<sup>[10,11]</sup>, 如图 1 所示。

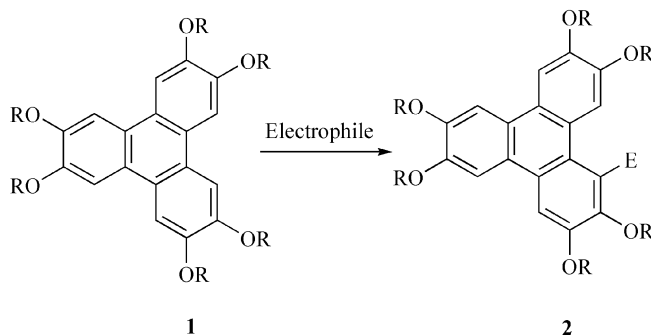


图 1  $\alpha$ -取代六烷氧基苯并菲衍生物

Figure 1  $\alpha$ -Substituted hexa-alkoxytriphenylene derivatives

其中, 带羟基苯并菲衍生物是一种非常有价值的前体, 是合成很多的苯并菲液晶高分子材料的中间体。例如, 侧链型苯并菲液晶高分子是以单羟基苯并菲为前体, 利用活性官能团羟基与其他基团发生反应, 最后合成侧链型苯并菲高分子; 主链型苯并菲液晶高分子多以具有两个羟基的苯并菲与其它活性官能团反应, 生成目标产物。带羟基苯并菲合成方法简单, 提纯容易。其合成路线如图 2 所示。

反应温度控制在  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ , 反应 2.5h 后向反应液中加入甲醇停止反应, 萃取, 用柱层析分离提纯。上述路线反应的主要产物是通过原料 3 和 4 的比例来控制的, 产物 5 和 6 是目标产物, 其中 6 有多种同分

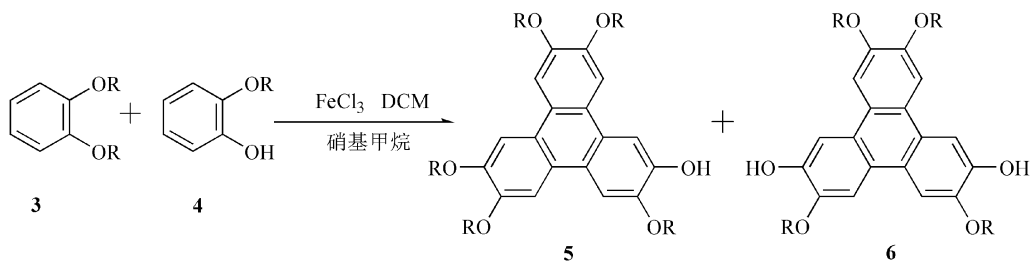


图 2 羟基苯并菲的合成

Figure 2 The synthesis of hydroxytriphenylene

异构体。

### 1.1 侧链型苯并菲高分子液晶的合成

根据聚合基团引入苯并菲中心核的先后可以把侧链型苯并菲高分子的合成大致分为两种：一种是先合成带有不饱和官能团的苯并菲衍生物，然后利用不饱和官能团的缩聚作用合成聚合物<sup>[12~17]</sup>，如聚丙烯酸侧链苯并菲液晶高分子的合成(见图 3)。

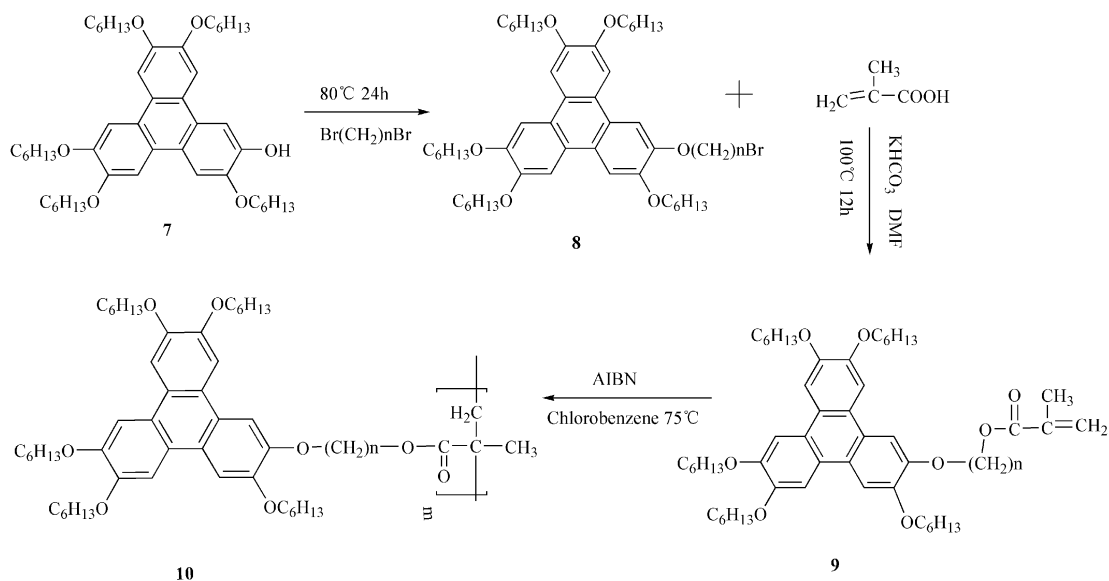


图 3 聚丙烯酸侧链苯并菲液晶高分子的合成路线

Figure 3 The route of synthesis of the PAA side-chain triphenylene liquid crystalline polymers

由上述制备羟基苯并菲的方法制得单羟基苯并菲 **7**，与摩尔比为 1:10 比例的二溴代烷溶解在烧瓶中，溶剂为无水乙醇，加入八倍摩尔质量的碳酸钾和少量碘化钾，搅拌回流 24h 后结束反应，得到 3,6,7,10,11-五己氧基-2-溴代烷氧基苯并菲 **8**，然后与甲基丙烯酸在适当条件下反应得到 **9**，化合物 **9** 与 AIBN 溶解在苯中，加热至 60℃，反应 48h 后加入四氢呋喃结束反应，得到目标产物 **10**。

1994 年 Imrie 利用上述方法合成了棒状液晶高分子，Ban 等把棒状介晶单元换成了盘状介晶单元，并改善了反应条件，从而得到了一系列侧链型苯并菲液晶高分子。通过对这一系列的苯并菲高分子进行 POM 和 DSC 测试发现，这些化合物都具有非常良好的液晶性质。

另外一种方法也是先合成带有不饱和官能团的苯并菲衍生物，然后通过不饱和键的加成作用，把聚合基团引入到苯并菲衍生物上<sup>[18]</sup>。如聚硅氧烷侧链苯并菲液晶高分子的合成(见图 4)。

化合物 **12** 的合成是利用氢化硅烷化作用，通过在苯并菲中心核分子上的不饱和键的加成作用与硅烷聚合单元反应合成目标产物。具体如下：单羟基苯并菲 **7** 与同摩尔数的十一碳烯酸、过量的 DCC 和催

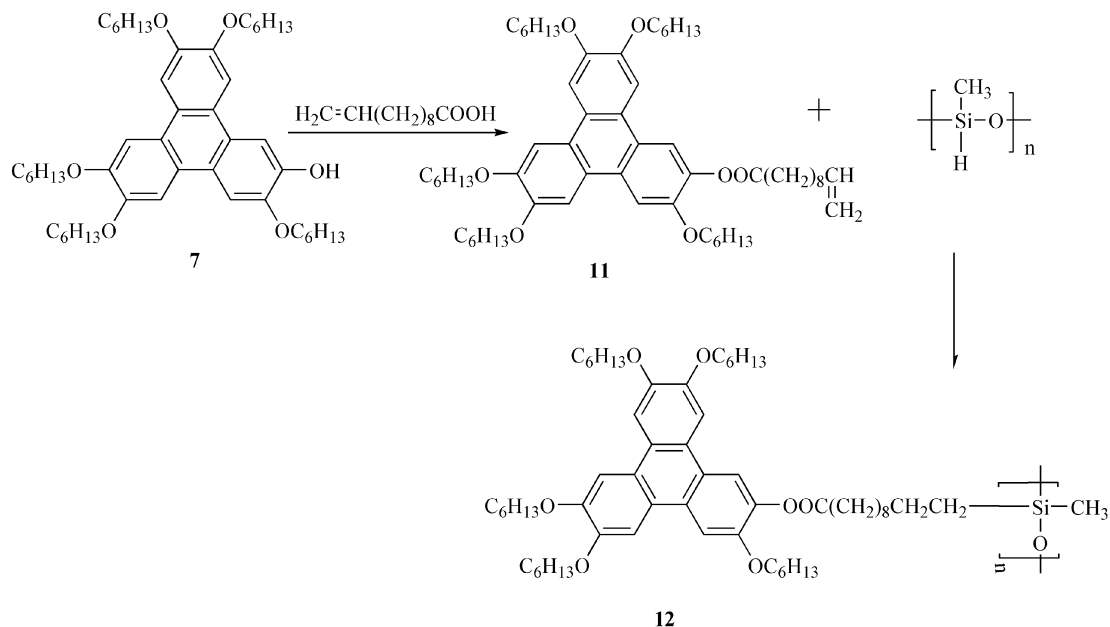


图 4 聚硅氧烷侧链苯并菲液晶高分子合成路线

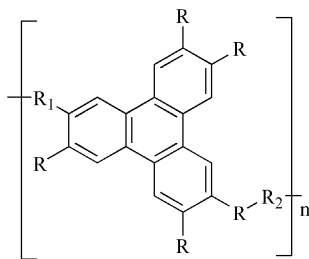
Figure 4 The route of synthesis of the Polysiloxane side-chain triphenylene liquid crystalline polymers

化剂量的 DMAP 溶解在适量的二氯甲烷中, 室温下搅拌 48h, 反应结束后过滤, 用二氯甲烷洗涤滤饼两次, 得到的溶液减压旋干, 得到白色晶体, 用柱层析提纯, 得到化合物 **11**。化合物 **11** 与聚合物单元  $-\text{[CH}_3\text{Si(H)O]}-$ <sup>[19,20]</sup> 同摩尔量溶解在适量的干燥处理后的甲苯溶液中, 在氩气保护下搅拌。然后加入铂和 4-甲基-2-乙烯基二硅氧烷的混合物, 在 60℃ 搅拌。反应用 FTIR 进行检测, 直至反应结束, 得到化合物 **12**。

上述合成方法主要是根据聚合基团引入苯并菲分子中心核的先后顺序分类的, 研究者可以根据引入的聚合基团合成环境的难易程度的不同而采取不同的方法。目前侧链型高分子聚合物的研究相对较多, 制备方法成熟, 但也还有很多没有解决的问题。相信经过研究者的努力, 会有更多更简单的合成方法被发现。

## 1.2 主链型苯并菲高分子液晶材料的合成

主链型苯并菲液晶高分子是以苯并菲中心核为重复单元, 通过聚合作用, 形成了高分子聚合物。其分子结构如下:

化学式 1 R 代表是取代基,  $R_1$   $R_2$  是桥链Scheme 1 R is substituent group,  $R_1$   $R_2$  are the chains

近年来, 关于主链型苯并菲高分子液晶材料合成的报道有很多<sup>[21~24]</sup>, 都是利用苯并菲衍生物的活性官能团与其它活性基团反应。通常苯并菲衍生物和活性基团分别含有两个活性官能团, 利用官能团的活性使反应一直进行, 从而形成分子量巨大的聚合物(见图 6)。这种合成方法类似于尼龙-66 的合成, 尼龙-

66 就是利用己二酸和己二胺的双活性官能团使反应一直进行,而后利用端基封锁的方法控制分子量。

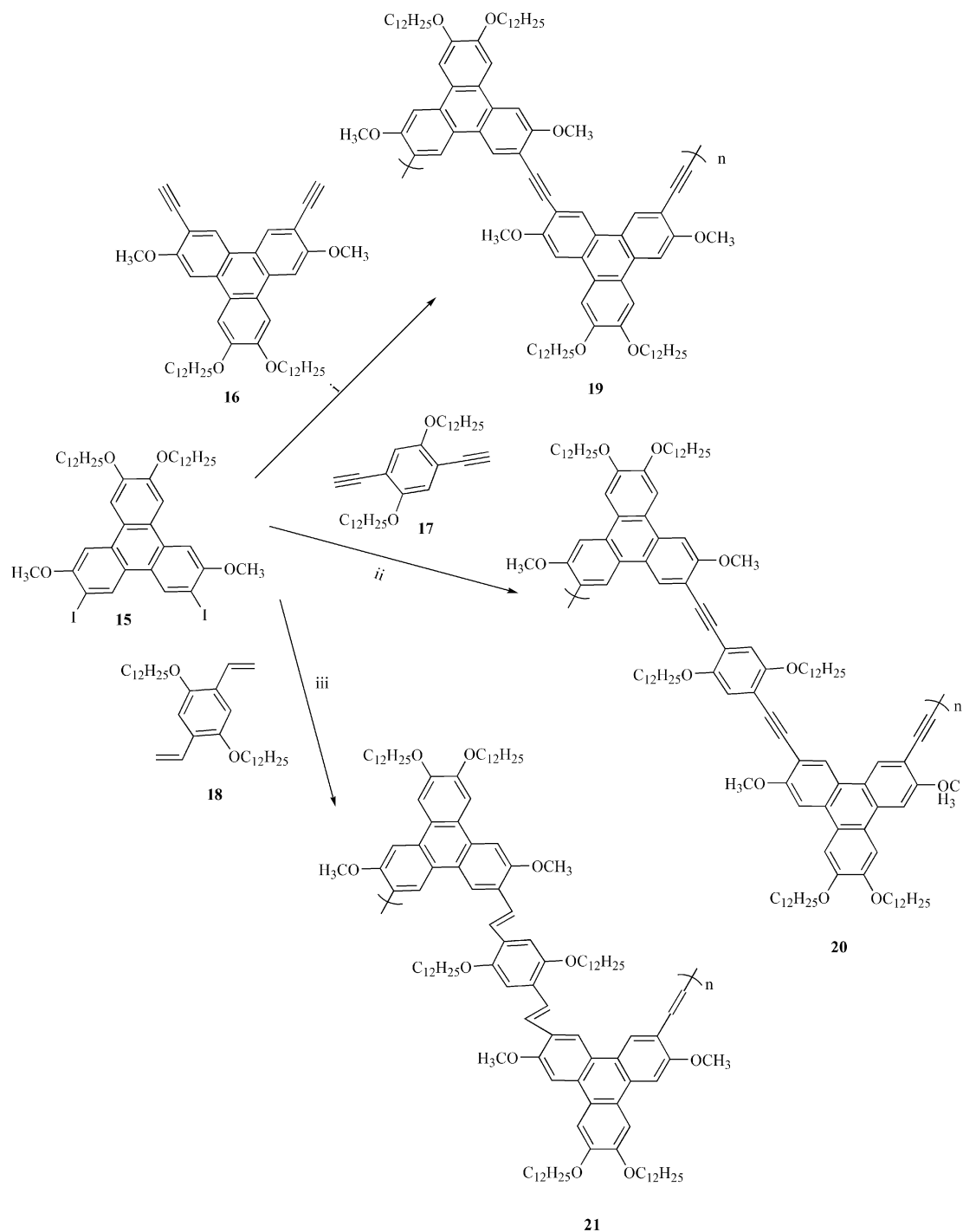


图 5 主链苯并菲液晶高分子的合成路线

Figure 5 The route of synthesis of the main-chain triphenylene liquid crystalline polymers

以化合物 **19** 的制备为例:将化合物 **15** 和化合物 **16** 同摩尔质量加入到 N<sub>2</sub> 保护的反应釜中,同时加入少量的 Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CuI、二异丙胺和四氢呋喃,80℃恒温搅拌 72h。反应结束后过滤,得滤饼,用甲醇洗涤滤饼,真空干燥,即得到目标产物。化合物 **20** 及 **21** 的制备方法和化合物 **19** 的相同。

该方法的优点是反应条件温和,后处理也较简单,并且产率很高,节省了很多的工作。关于主链型苯

并菲液晶高分子的研究取得了很多的成果,在制备方法、性质研究方面都有很大的进展。主链型苯并菲高分子因为具有很多重复的苯并菲单元,所以在光电方面的性质非常优异,被广泛的应用在光电材料上。

### 1.3 苯并菲类液晶弹性体的合成

液晶弹性体也可以分为侧链型、主链型以及侧链主链混合型弹性体,它们的合成原理类似。弹性体的合成一般是由末端带有能参加反应的功能基团单体和具有双功能作用的交联剂反应,经过一步或者两步合成目标产物,合成示意图如图 6<sup>[25]</sup> 所示。

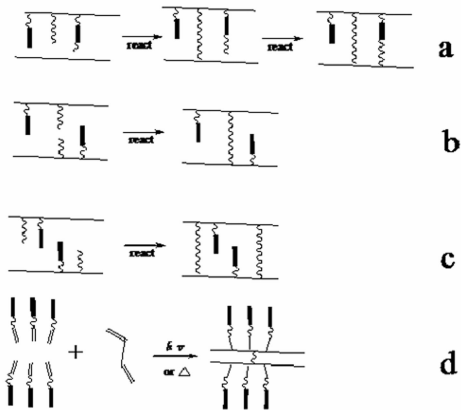


图 6 液晶弹性体的合成示意图

Figure 6 Schematic diagram of the synthesis of liquid crystalline elastomers

液晶弹性体合成的前半部分和侧链型苯并菲液晶高分子的合成方法类似,然后在侧链型苯并菲高分子的基础上再加上一条聚合侧链,而两条聚合侧链是由交联剂连接起来,形成统一的整体,从而形成了液晶弹性体。Ringsdorf 小组合成了苯并菲类液晶弹性体<sup>[26~29]</sup>。具体合成路线如图 7 所示。

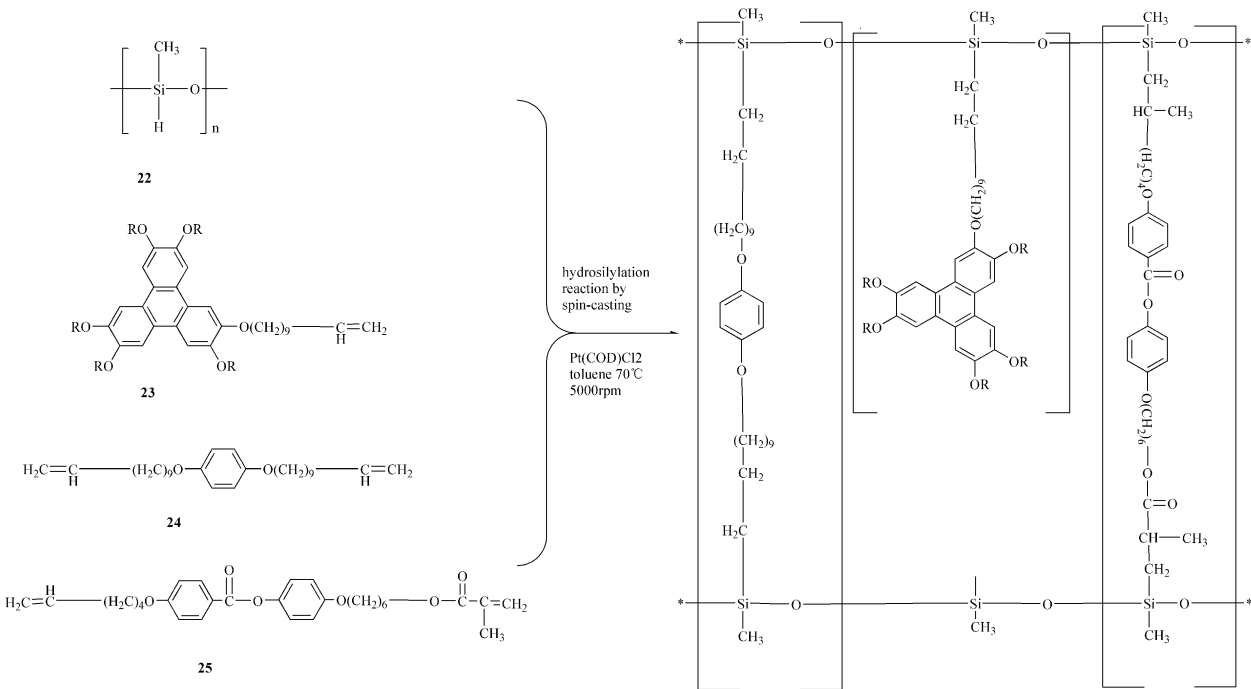


图 7 液晶弹性体的合成路线

Figure 7 The route of synthesis of the liquid crystalline elastomers

这种合成方法是利用氢化硅烷化反应把苯并菲单元支链和交联剂连接起来,形成液晶弹性体。而且这种方法的优点是便于控制,操作简单,需要的条件也很温和。通过这种方法可以合成多种性能、性质优异的化合物<sup>[30,31]</sup>,所以也得到了越来越多的关注。

#### 1.4 苯并菲类超支化高分子

超支化高分子聚合物是一门研究起步较晚却发展迅速的学科,这得益于超支化高分子的优异性质。液晶超支化高分子研究时间较短,所以并没有很多的相关报道,尤其是苯并菲类的超支化液晶高分子。

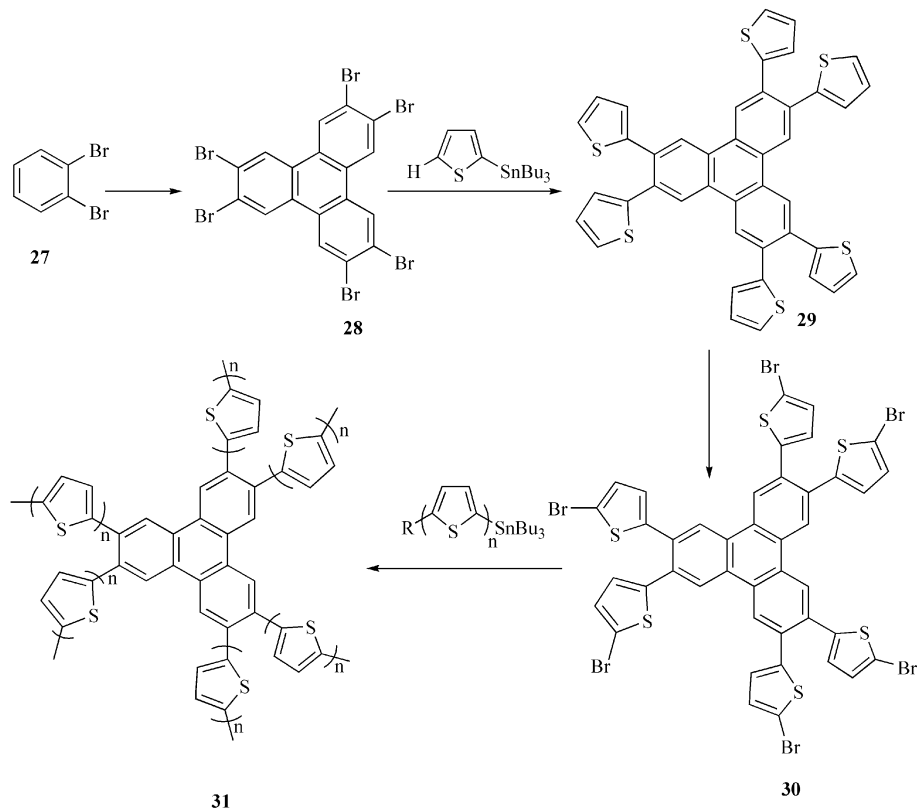


图 8 超支化液晶高分子的合成

Figure 8 The synthesis of hyperbranched liquid crystal polymers

Luo<sup>[32]</sup>合成了一系列低聚噻吩聚合物,如图 8 所示。首先是中心核苯并菲衍生物的合成,这种合成和单羟基苯并菲的合成类似。然后用得到的 **28** 和三丁基噻吩混合,充入氮气保护,加入四(三苯膦)钯,在高温下反应得到中间体 **29**,然后在一定条件下反应得到 **30**,最终得到目标产物 **31**。该反应产物虽然是低聚物,但是在反应路线的选择和设计思路都能给我们很多的提示,在超支化高分子的合成研究中具有重要的作用。

## 2 苯并菲液晶高分子的应用

苯并菲类液晶高分子因为其特殊性质,在很多领域都有着广泛的应用。

### 2.1 苯并菲液晶高分子在光电材料方面的应用

液晶材料已经是被应用到生活中的各个方面,例如液晶电视、智能手机屏幕、计算机显示屏幕等等。Chirst 等<sup>[33]</sup>将苯并菲液晶小分子和聚合物应用在有机光电二极管材料上,取得了很大的进展。Boden<sup>[34]</sup>也将苯并菲液晶高分子应用在光电材料上,他们把苯并菲液晶材料作为气体传感器,并取得了很大的收获。这种以苯并菲液晶高分子材料为基础制作的气体传感器成本低廉,而且反应非常灵敏。还有研究者

把苯并菲液晶用作有机场效应晶体管的材料<sup>[35]</sup>,结果表明具有热力学和动力学稳定性的苯并菲液晶高分子是良好的有机场效应晶体管材料。最近 Xing 小组<sup>[36]</sup>对苯并菲液晶弹性体在光电材料方面的应用进行了探究。研究表明,当这种材料加热时,会发生很大的弯曲变形,同时光子带隙会向短波转变。并且这种行为是可逆的、非常迅速而且重复性也非常高。基于这种结果,该材料在环境温度的检测方面会有很大的应用前景。

液晶高分子材料在电场的作用下能够实现从无序透明态至有序不透明态的转变,这种性质使液晶高分子材料能够应用在显示器件上<sup>[37]</sup>。Kawata<sup>[38]</sup>把苯并菲液晶分子应用在薄膜晶体管上,然后应用在汽车导航和液晶显示屏中。这种材料能通过盘状液晶的混合取向扩大视角,使不同角度下的清晰度都能得到提高。

## 2.2 苯并菲液晶高分子材料在高强度高模量材料方面的应用

苯并菲液晶高分子中含有苯并菲介晶基元,能够在外力场作用下形成分子链取向<sup>[37,39~40]</sup>。苯并菲液晶高分子的这种特点使它成为制作高强度高模量材料的理想材料之一。由苯并菲液晶高分子制备的高强度材料的密度比传统材料小,但是强度却是传统材料的几倍,所以被广泛应用于各个领域。

## 2.3 苯并菲液晶高分子材料在功能分子膜上的应用

功能分子膜是模仿细胞生物膜的功能原理,用液晶高分子材料制备的具有特殊功能的分子膜。功能分子膜具有类似于生物膜的作用,对物质具有选择透过性,在很多方面都有广泛的应用。例如海水淡化工程中的脱盐膜、化学反应工程中的离子交换膜、工程生产中的电荷分离膜、氧富集膜,以及医疗方面常见的透析膜等。

## 2.4 其它的应用

此外,苯并菲类液晶高分子在图像显示、信息储存、复合材料等领域都有应用。

# 3 前景

随着科技的发展,各领域对于性质优异、结构稳定的液晶高分子材料的需求也越来越多,这在很大程度上推动了液晶高分子材料的发展。作为液晶高分子材料的重要分支,苯并菲类液晶高分子中间体合成简单,结构稳定,同时能够自组装形成非常良好的液晶相,有利于光电子的传输和迁移,被广泛应用于光电材料。研究者对于苯并菲类液晶高分子的研究主要集中在侧链型和主链型,并且在这两个领域取得了很多的成果,但是依然还有很多问题有待解决。而在液晶弹性体和超支化液晶方面的研究还相对较少,相信在不久的将来,在这两个领域也会取得很大的成果。

## 参考文献:

- [1] Chapuzet J, Simonet J. Tetrahedron, 1991, 47(4/5): 791~798.
- [2] Kumar S, Varshney S K. Synthesis, 2001, 2: 305~311.
- [3] Krebs F C, Schiodt N C, Batsberg W, Bechgaard K. Synthesis, 1997, 11, 1285~1290.
- [4] Closs F, Haussling L, Henderson P, Ringsdorf H, Schuhmacher P J. Chem Soc, 1995, 1, 829.
- [5] Wright P T, Gillies I, Kilbarn J D. Synthesis, 1997, 9, 1007~8.
- [6] Boden N, BBushby R J, Camnidge A N. Chem Soc, 1995, 117(3): 924~927.
- [7] Henderson P, Ringsdorf H, Schumacher P. Liq Cryst, 1995, 18(2): 191~195.
- [8] Bushby R J, Lu Z B. Synthesis, 2001, 5, 763~767.
- [9] Kumar S, Manickam M. Synthesis, 1998, 8, 1119~1122.
- [10] 张春秀. 苯并菲类盘状液晶的合成及应用研究. 北京:北京交通大学博士学位论文,2009.
- [11] Bushby R J, Boden N, Kilner G A, Lozman O R, Lu Z B, Liu Q, Thornton-Pett M A. J Mater Chem, 2003,13(3):470~474.
- [12] Ban J F, Chen S, Zhang H L. Chin J Polym Sci, 2015, 33(9): 1245~1259.
- [13] Percec V, Rudick J G, Peterca M, Heiney P A. J Am Chem Soc, 2008, 130(23): 7503~7508.
- [14] Craig A A, Imrie C T. J Mater Chem, 1994, 4(11): 1705~1714.

- [15] David S, Gillian S M, Corrie T I. J Mater Chem, 1998, 8(1): 47~51.
- [16] Xing C, Lam J W Y, Zhao K, Tang B Z. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46: 2960~2974.
- [17] Ban J F, Chen S, Zhang H L. RSC Advances, 2014, 4(97): 54158~54167.
- [18] Makowski T, Ganicz T, Zajackowski W, Pisula W, Stanczyk W A, Tracz A. Express Polym Lett, 2015, 9(7): 636~646.
- [19] Marciniec B, Szubert K, Potrzebowski M J, Kownacki I, Maciejewski H. Chemcatchem, 2009, 1(2): 304~310.
- [20] Marciniec B, Szubert K, Fiedorow R, Kownacki I, Potrzebowski M J, Dutkiewicz M, Franczyk A. J Mol Catal, 2009, 310(1/2): 9~16.
- [21] Zhu Y F, Tian H J, Wu H W, Hao D Z, Zhou Y, Shen Z H, Zou D C, Sun P C, Fan X H, Zhou Q F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2014, 52(3): 295~304.
- [22] Chou C E, Wang D G, Bagui M, Hsu J, Chakraborty S, Peng Z H. J Lumin, 2010, 130(6): 986~994.
- [23] Chou C G, Wang D G, Hsu J F, Liu Y, Peng Z H. Synth Met, 2009, 159(15/16): 1657~1663.
- [24] Rose A, Lugmair C G, Swager T M. J Am Chem Soc, 2001, 123(45): 11298~11299.
- [25] Ohm C, Brehmer M, Zentel R. Adv Mater, 2010, 22(31): 3366~3387.
- [26] Catry C, Vanderauweraer M, Deschryver F C, Bengs H, Haussling L, Karthaus O, Ringsdorf H. Makromol Chem Macromol Chem Phys, 1993, 194(11): 2985~2999.
- [27] Kruk G, Vij J K, Karthaus O, Ringsdorf H. Supramol Sci, 1995, 3, 51.
- [28] Disch S, Finkelmann H, Ringsdorf H, Schuhmacher P. Macromolecules, 1995, 28(7): 2424~2428.
- [29] Bengs H, Finkeimann H, Kupfer J, Ringsdorf H, Schuhmacher P. Makromol Chem Rapid Commun, 1993, 14(7): 445~450.
- [30] Garcia-Amoros J, Pinol A, Finkelmann H, Velasco D. Org Lett, 2011, 13(9): 2282~2285.
- [31] Garcia-Amoros J, Martinez M, Finkelmann H, Velasco D. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(18): 8448~8454.
- [32] Luo J, Zhao B M, Chan H S O, Chi C Y. J Mater Chem, 2010, 20(10): 1932~1941.
- [33] Chirst T, Stümpflen V, Wendorff J H. Macromol Rapid Commun, 1997, 18(2): 93~98.
- [34] Boden N, Bushby R J, Clements J, Movaghar B. J Mater Chem, 1999, 9(9): 2081~2086.
- [35] Hoang M H, Cho M J, Kim K H, Cho M Y, Joo J S, Choi D H. Thin Solid Films, 2009, 518(2): 501~506.
- [36] Xing H H, Li J, Shi Y, Guo J B, Wei J. Acs Appl Mater Interfaces, 2016, 8(14): 9440~9445.
- [37] 柯锦玲. 中国塑料, 2004, 33(3): 86~89.
- [38] Kawata K. Chemical Record, 2002, 2(2): 59~80.
- [39] 陈宏宪. 中国塑料, 2000, 14(7): 10~15.
- [40] 易岚, 宁平, 陈伟, 等. 合成纤维工业, 2001, 24(2): 40~42.

## Synthesis and Application of Triphenylene Liquid Crystalline Polymers

YU Ying-min\*

(College of Chemical Engineering, Shenli College, China University of Technology, Dongying 257000, China)

**Abstract:** The triphenylene liquid crystalline material can be self-assembled into columnar phase which cause wide applications in photoelectric material, functional molecular films, information storage and so on. The synthesis methods of triphenylene derivatives are simple and the derivatives have a very good photoelectric properties, which have attracted much attentions of the researchers. The triphenylene liquid crystalline polymers can be divided into different types and their synthesis methods are not the same. The synthesis of triphenylene liquid crystalline polymers will be briefly introduced, and at the same time the applications of triphenylene liquid crystalline polymers will be summarized.

**Key words:** The triphenylene derivatives; Polymer; Synthesize; Liquid materials