

• 研究论文 •

一代碳硅烷树枝状大分子钯配合物的液晶性

张其震^{*a} 殷晓颖^a 李爱香^a 王艳^b

(^a 山东大学化学化工学院 ^b 环境与工程学院 济南 250100)

摘要 合成了新的周边含 12 个 4-硝基偶氮苯端基一代碳硅烷树枝状大分子的钯(II)配合物(G1Pd), 并用元素分析、核磁共振氢谱、碳谱、红外、紫外-可见光谱、能量色散 X 射线分析(EDXRA)、偏光显微镜、差示扫描量热法和广角 X 射线衍射法对其结构和液晶性质进行了表征. 配合物 G1Pd 的相行为是 K122ch189I166ch90K. 给出一种具有新的结构特点的液晶性树枝状大分子, 它兼有配位金属和介晶基元. 在液晶和液晶高分子界观察到首例胆甾相的高强向错和首例树枝状大分子配合物的高强向错现象.

关键词 高强向错; 钯-偶氮配合物; 胆甾相液晶; 树枝状大分子配合物

Liquid Crystallinity of Palladium Complex of the First Generation Carbosilane Dendrimer

ZHANG, Qi-Zhen^{*a} YIN, Xiao-Ying^a LI, Ai-Xiang^a WANG, Yan^b

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, ^b School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The synthesis of a new palladium-azo complex of carbosilane dendrimer of the first generation (G1Pd) was described. Twelve 4-nitroazobenzene groups were used as fragments and attached on its periphery. Azobenzene groups of carbosilane dendrimer underwent *ortho*-metallation by reaction with PdCl₄²⁺ giving palladium(II)-azo complex. The structure and liquid crystallinity (LC) of G1Pd were characterized by elemental analysis, ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, UV-vis, energy-dispersion X-ray analysis (EDXRA), polarizing optical micrography, DSC and WAXD. The phase behavior of G1Pd in LC state is K122ch189I166ch90K. An LC dendrimer having novel structure characteristic was given, which has metal coordination bond and mesomorphic moiety. The high-strength disclination was first observed from cholesteryl LC state and dendritic complexes of liquid crystal and LC polymers.

Keywords high-strength disclination; palladium-azo complex; cholesteryl liquid crystal; dendritic polymeric complex

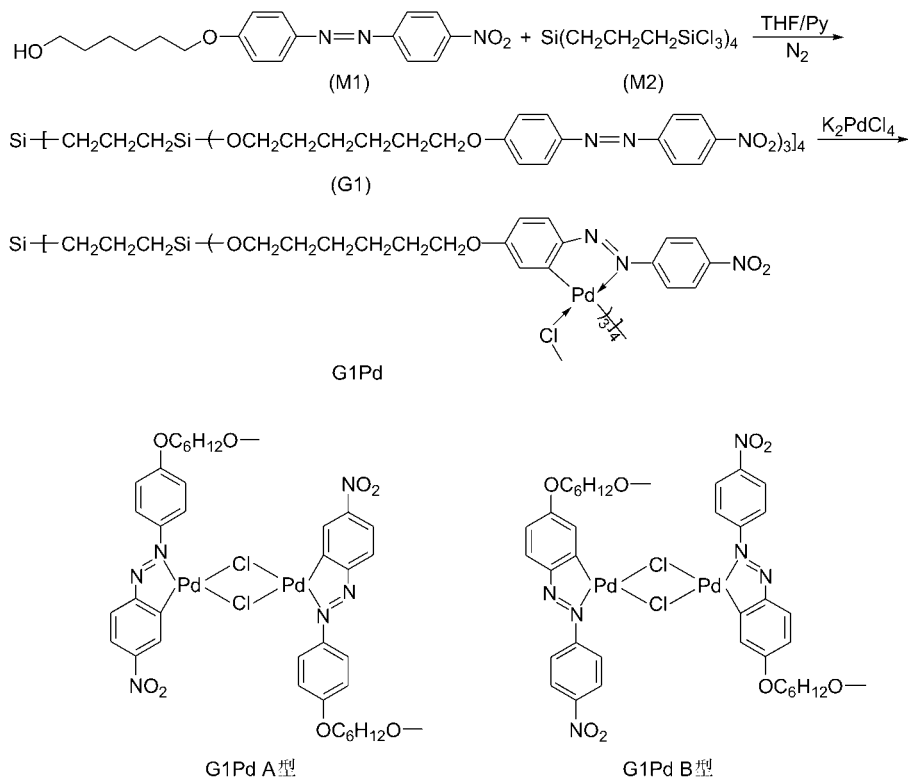
当今功能性树枝状大分子已经成为树枝状大分子的研究前沿, 液晶性树枝状大分子作为一类功能性树枝状大分子的出现, 突破了 Flory 经典液晶理论的诠释, 具有重要的理论和实际意义. 已经报道的液晶性树枝状大分子有 3 类^[1], 第 1 类的刚性介晶基元位于树外围, 第 2 类的刚性介晶基元布满树枝链, 第 3 类的柔性介晶基

元布满树枝链. 第 1 类包括碳硅烷、硅氮烷、聚硅氧烷、聚丙烯亚胺、聚酰胺-胺树枝状大分子等; 第 2 类包括聚酯、铁电液晶聚酯、二苯乙烯、二苯乙炔树枝状大分子等; 第 3 类包括苜蓿、二苯乙烷等树枝状大分子. 此外, 还有一种金属配位型树枝状大分子^[2], 它不含刚性、柔性介晶基元, 但显示液晶性.

* E-mail: qzzhang@sdu.edu.cn

Received November 16, 2004; revised and accepted January 31, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 29874020, 59573029)和山东省自然科学基金资助项目.



Scheme 1

本文报道的实例兼有金属配位型和介晶基元二者的特点, 这与其他研究者报道的液晶性树枝状大分子的结构特点均不相同. 此外本文第一次报道了在液晶和液晶高分子界在胆甾相液晶态中观察到的高强向错, 同时也是树枝状大分子配合物中首次观察到的高强向错现象.

1 实验部分

树枝状大分子配合物 G1Pd 的合成路线如 Scheme 1.

1.1 仪器和试剂

Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪; Jeol Fx-90Q 核磁共振仪; 美国 Linear 科学公司 LDI-1700 型基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF-MS), 波长 337 nm, 质量范围 m/z 0~60000, 基体 3- β -吡啶丙烯酸; Nicolet FT-IR 20sx 红外光谱仪, 惠普 HP8451A 型二极管阵列型分光光度计; 能量色散 X 射线光谱仪(EDXRA) PHILIP 9100 压片; 乌氏粘度计; Xintian XPID 型偏光显微镜, Metter 热台; Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪(升降温速率: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$); Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$).

KCl 和 PdCl_2 为分析纯, 4-硝基-4'-羟己氧基偶氮苯(M1)和四-(三氯硅丙基)硅烷(M2)参照文献[1]方法自制.

1.2 4-硝基-4'-羟己氧基偶氮苯钯配合物(M1Pd)的合成

0.0781 g (0.44 mmol) PdCl_2 和 0.0781 g (1.048 mmol) KCl 及 8 mL 蒸馏水于室温搅拌 6 h 得红褐色 K_2PdCl_4 溶液(A 液). 0.1372 g (0.4 mmol) M1 溶于 25 mL THF 中得橙红色溶液(B 液). 将 A 液滴加至 B 液中, 再于 25 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 50 h, 得深红色溶液, 过滤, 合并滤液及 THF 洗液并加入 3 倍量蒸馏水, 得红褐色沉淀, 依次用水、乙醇及乙醚洗后得 M1Pd 0.1601 g, 产率 82.6%. 柱层析纯化[硅胶柱, 展开剂 $V(\text{THF}) : V(\text{乙醇}) = 3 : 1$], 得 0.1060 g M1Pd 桔红色粉末, 柱层析收率 66.2%. m.p. 155~185 $^{\circ}\text{C}$ (液晶), UV-vis(THF) λ_{max} : 368, 488 nm; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz) δ : 1.49~1.84 (m, 16H), 3.68 (t, $J = 4$ Hz, 4H), 3.85 (s, 2H), 4.06 (t, $J = 8$ Hz, 4H), 7.02 (d, $J = 4$ Hz, 4H), 7.96 (d, $J = 4$ Hz, 6H), 8.35 (d, $J = 2$ Hz, 4H); IR (KBr) ν : 3426, 3041, 2926, 2854, 1581, 1525, 1342, 857, 358, 316, 242 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{Pd}_2$: C 44.65, H 4.16, N 8.68; found C 44.54, H 4.20, N 8.66.

1.3 四-[三-(4-硝基偶氮苯氧己氧基)硅丙基]硅烷(G1)的合成

参考文献[1]方法由 M1 和 M2 制备 G1, 产率 72.6%. m.p. 68~187 $^{\circ}\text{C}$ (液晶); UV-vis(THF) λ_{max} : 376 nm;

^1H NMR (CDCl_3 , 90 MHz) δ : 0.62~0.81 (m, 16H, Si-CH₂), 1.36~1.72 [m, 104H, (CH₂)₄ 和 Si-C-CH₂-C-Si], 3.76 (t, $J=4$ Hz, 24H, Si-O-CH₂), 3.96 (t, $J=8$ Hz, 24H, Ph-OCH₂), 6.91 (d, $J=4$ Hz, 24H, 2,6-Ph), 7.85 (d, $J=4$ Hz, 36H, 3,5,5'-Ph), 8.25 (d, $J=2$ Hz, 24H, 2',6'-Ph); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.97 (4C, Si-CH₂), 22.61 (4C, O-Si-CH₂), 25.42, 29.01, 29.59, 32.52, 32.68 (52C, R-CH₂-R'), 62.73 (12C, OCH₂), 68.13 (12C, Ph-OCH₂), 114.82 (24C, azo-3',5'-Ph), 122.94 (24C, azo-3,5-Ph), 124.55 (24C, azo-2,6-Ph), 125.50 (24C, azo-4'-Ph), 162.81 (12C, azo-1-Ph); IR (KBr) ν : 3042, 2935, 2866, 1602, 1580, 1522, 1501, 1344, 1268, 1256, 1225, 1201, 1179, 1109, 1092, 1045, 1018, 1008, 860, 801, 766, 684 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{228}\text{H}_{264}\text{N}_{36}\text{O}_{48}\text{Si}_5$: C 61.99, H 6.02, N 11.41; found C 61.70, H 5.99, N 11.36; MALDI-TOF-MS m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ 4416 (calcd 4418), $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 4444 (calcd 4440); 特性粘度 $[\eta]$ [CHCl_3 , (25+0.05) °C]: 5.310.

1.4 四-[三-(4-硝基偶氮苯氧己氧基)硅丙基]硅烷钯配合物(G1Pd)的合成

将按照 1.2 节方法制得的红褐色 K_2PdCl_4 溶液滴加至 0.1792 g (0.04 mmol) G1 的 30 mL THF 溶液中, 于 25 °C 搅拌 60 h, 过滤, 合并滤液及 THF 洗液, 加入大量蒸馏水得红褐色沉淀, 依次用水、乙醇、乙醚洗, 得 0.2181 g G1Pd 粉末, 产率 79.4%, 柱层析纯化[硅胶柱, 展开剂 $V(\text{THF}) : V(\text{乙醇}) = 10 : 3$], 得 0.0861 g G1Pd 粉末, 柱层析收率 79.6%, m.p. 122~189 °C(液晶); UV-vis (THF) λ_{max} : 368, 488 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 90 MHz) δ : 0.80~0.92 (m, 16H, Si-CH₂), 1.24~1.76 (m, 104H, C-(CH₂)₄-C 和 Si-C-CH₂-C-Si), 3.78 (t, $J=4$ Hz, 24H, Si-O-CH₂), 3.96 (t, $J=8$ Hz, 24H, Ph-OCH₂), 6.93 (d, $J=4$ Hz, 24H, 2,6-Ph), 7.88 (d, $J=6$ Hz, 36H, 3,5,5'-Ph), 8.26 (d, $J=2$ Hz, 24H, 2',6'-Ph); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 14.00 (4C, Si-CH₂), 21.13 (4C, O-Si-CH₂), 25.56, 29.36, 29.65, 31.90, 37.17 (52C, R-CH₂-R'), 62.86 (12C, OCH₂), 68.47 (12C, Ph-O-CH₂), 115.03 (12C, azo-5'-Ph), 123.07 (24C, azo-3,5-Ph), 124.05, 124.63 (24C, azo-2,6-Ph), 125.46, 125.61 (24C, azo-2',6'-Ph), 133.11, 133.46 (12C, Pd-C),

147.06 (12C, azo-4-Ph), 148.42 (12C, azo-1'-Ph), 156.23 (12C, azo-4'-Ph), 162.96 (12C, azo-1-Ph); IR (KBr) ν : 3040, 2930, 2857, 1581, 1524, 1343, 1201, 1009, 858, 803, 685, 358, 315, 241 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{228}\text{H}_{252}\text{Cl}_{12}\text{N}_{36}\text{O}_{48}\text{Pd}_{12}\text{Si}_5$: C 45.72, H 4.09, N 8.13; found C 45.85, H 4.16, N 8.09; Energy dispersion X-ray analysis (EDXRA): Cl : Si : Pd = 12 : 5 : 12.

1.5 树枝状大分子配合物(G1Pd)的钯含量测定

4.8002 g M1Pd 溶于 THF, 定容得 1.00×10^{-3} mol/L 的 M1Pd 溶液, 稀释为 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00×10^{-5} mol/L 系列溶液, 测其 $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm 处吸光度 A 值, 其 A 值分别为 0.094, 0.197, 0.286, 0.377 和 0.475, 作图得一直线, 从图中可知其斜率 ε (摩尔消光系数) 为 $4.53 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 配制 2.50×10^{-6} mol/L 的 G1Pd 的 THF 溶液, 测其 $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm 处的 A 值为 0.281, 由此求得 G1Pd 的钯含量(%): 20.55 (calcd: 20.57).

2 结果与讨论

2.1 树枝状大分子配合物(G1Pd)的 UV-vis 光谱及其光致变色性

由表 1 及图 1 可见, (1) 配体 M1 和 G1 均仅有一个吸收峰, 但其配合物 M1Pd 和 G1Pd 均多了一个新的吸收峰(488 nm): M1Pd (368, 488 nm) 和 G1Pd (368, 488 nm) 的两个吸收峰峰位相同, 第二吸收峰位(488 nm)相同是 1.5 节 G1Pd 的钯含量测定的理论依据, 由于 M1Pd 是小分子, 纯化相对容易, 故以 M1Pd 为标准物质, 配制不同浓度溶液, 测其 488 nm 处吸光度, 作图, 用以测定并计算 G1Pd 的相对含量; (2) 配合物(M1Pd, G1Pd) 的第一吸收峰(368 nm) 均比对应的配体(M1, G1) 的吸收峰(376 nm) 蓝移, 配合物的吸光度及摩尔消光系数也比其配体的对应值大大降低; (3) 根据 Ghedini 等^[3] 在有机金属化学中流行的观点, 钯(II) 离子与偶氮苯形成平面四配位结构(见 Scheme 1), 这种结构束缚了偶氮苯基元, 使其难以进行反-顺光异构化反应, 因此基元配合物 M1Pd(图 1a) 和树枝状大分子配合物 G1Pd(图 1b) 的光致变色性(反-顺光异构化) 均远远小于其对应配体基元 M1 和树枝状大分子 G1(图 1c) 的光致变色性.

表 1 配合物及其配体的 UV-vis 光谱数据

Table 1 Date of UV-vis spectra for complexes and ligands

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Ligands			Complexes		
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon_{\text{max}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon_{\text{max}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon_{\text{max}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
3.00×10^{-5} M1	376	2.963×10^4	368	1.733×10^4	488	9.53×10^3
2.50×10^{-6} G1	376	3.448×10^5	368	2.256×10^5	488	1.124×10^5

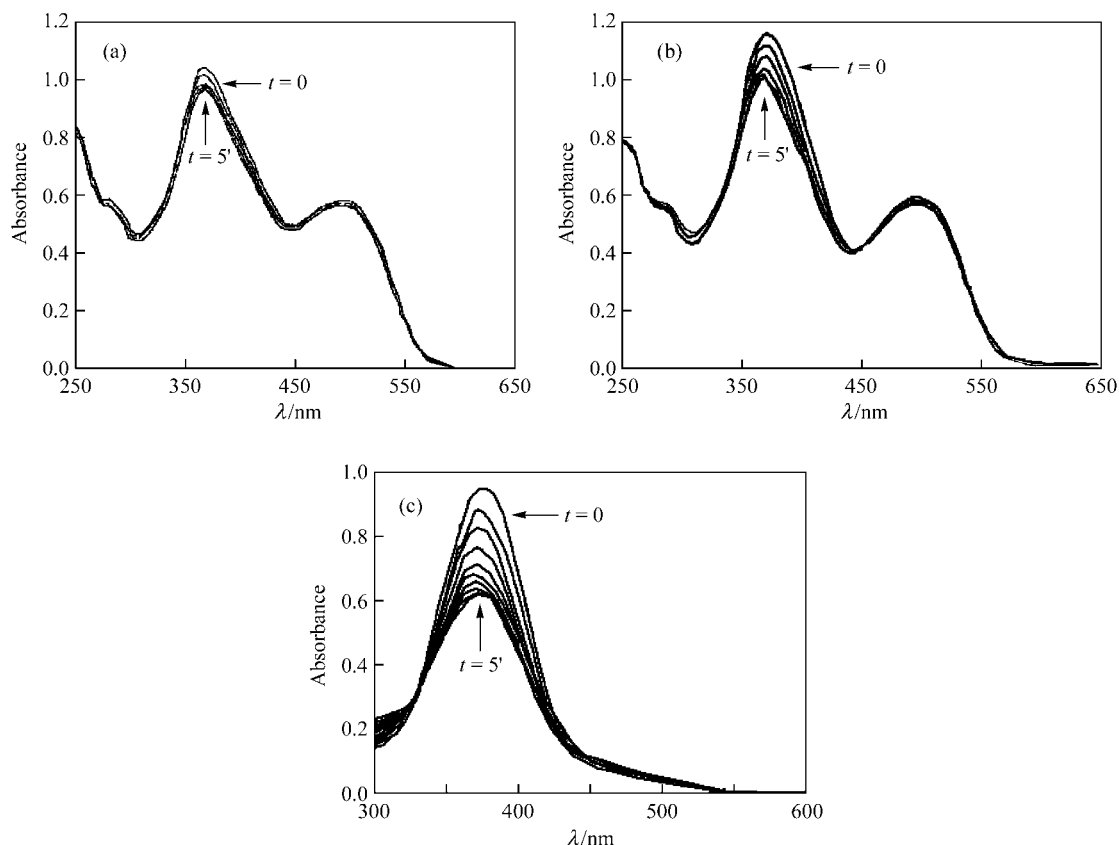


图1 树枝状大分子(G1), 树枝状大分子配合物(G1Pd)和基元配合物(M1Pd)在 THF 中光照下($\lambda_{\text{irr}}=360 \text{ nm}$)不同时间($t=0, 1'', 2'', 3'', 4'', 5'', 6'', 8'', 10'', 14'', 18'', 28'', 1', 2', 3', 5'$)的紫外-可见光谱变化

(a) M1Pd; (b) G1Pd; (c) G1

Figure 1 UV-vis spectra of complexes and ligands in tetrahydrofuran solution irradiated at 360 nm for different irradiation time ($t=0, 1'', 2'', 3'', 4'', 5'', 6'', 8'', 10'', 14'', 18'', 28'', 1', 2', 3', 5'$)

(a) Mesogen complex M1Pd; (b) dendritic polymer complex G1Pd; (c) dendrimer G1

2.2 树枝状大分子配合物 G1Pd 的结构认定

G1Pd 的 $^1\text{H NMR}$ 谱的化学位移与配体 G1 的对应部分基本一致, 不同之处是苯环上的氢的吸收峰的峰面积改变, 配体 G1 的偶氮苯两个苯环上的 2, 6 位, 3, 3', 5, 5' 和 2', 6' 位氢的峰面积比为 2H : 4H : 2H, 而配合物 G1Pd 对应部分的峰面积比为 2H : 3H : 2H, 偶氮苯与 PdCl_4^{2-} 的配合物为四配位^[3] (Scheme 1), 该结构中每一个 Pd 与 2 个 Cl 形成配位键, 与一个 N 及苯环 3, 3', 5, 5' 位上一个 C 形成 Pd-C σ 键, 根据 $^1\text{H NMR}$ 给出的峰面积比, 说明偶氮苯苯环上 3, 3', 5, 5' 四个位置中有一个位置的氢被 Pd-C σ 键取代, G1 共有 12 枝偶氮苯端基, 情况相同. 在 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中 G1Pd 比 G1 多了两个峰, 其峰位置在 $\delta: 133.11, 133.46$ 处, 它们归属于 G1Pd A 型和 B 型结构中 Pd-C σ 键的碳原子的位移, 表明树枝状大分子 G1 与 PdCl_4^{2-} 的配位成功和 G1Pd A 型和 B 型结构的存在. G1Pd 和 G1 其它碳原子的 $^{13}\text{C NMR}$ 谱的化学位移数值相同或相近, 表示它们结构的其它部分相同. 在 IR 谱中, G1Pd 比 G1 增加了 358, 315, 214 cm^{-1} 等远红外区振

动峰, 这表示 Pd-C σ 键的形成. G1Pd IR 谱中, 苯环 C-H 面外弯曲振动峰位置在 803 和 858 cm^{-1} 处, 符合 G1Pd 具有的 1,2,4-三苯环取代结构, 而 G1 为苯环 1,4-二取代结构, G1 的苯环 C-H 面外弯曲振动峰位置在 801 cm^{-1} , 这是 G1Pd 与 G1 的 IR 谱的另一区别. G1Pd 与 G1 的 IR 谱的波数相同或相近的振动峰如下: 1343 及 1524 cm^{-1} 分别归属于硝基的对称和非对称伸缩振动峰, 3040 cm^{-1} 为证明苯环存在的伸缩振动峰, 1201 及 685 cm^{-1} 分别为 Si-CH₂ 键的剪式变角和伸缩振动峰, 1009 cm^{-1} 为 Si-O-C 键的伸缩振动峰. 1581 cm^{-1} 为苯环骨架振动和芳香族偶氮键伸缩振动的重叠峰, 从而证明在 G1Pd 和 G1 的结构中存在苯环、硝基、偶氮、硅-氧-碳键和硅-碳键. 元素分析中 C, H, N 的实验值及钯含量测定值与理论值相符, Energy dispersion X-ray analysis (EDXRA) 的 Cl : Si : Pd 的摩尔比为 12 : 5 : 12 以及 G1Pd 的 UV-vis 谱的 488 nm 特征吸收峰的存在均支持上述树枝状大分子钯(II)配合物(G1Pd)的结构.

2.3 介晶基元配合物(M1Pd)的液晶性

热台偏光显微镜观察到样品 155 °C 熔化, 188 °C 达到清亮点, 195 °C 有分解现象. 另取一样, 快速升温至 190 °C 后降温观察, 185 °C 出现亮斑, 170 °C 逐渐长大形成棒状结构, 162 °C 形成简单扇形结构, 它与胆甾相的扇形结构不同, 是 S_A 相, 至 150 °C 结晶. M1Pd 的液晶态相行为是 $K155S_A188I186S_A150K$. 而其配体 M1 的相行为是 $124N131I129N120K^{[1]}$. 二者的区别是(1)配合物 M1Pd 的熔点比配体 M1 高 30~31 °C, 清亮点升高 57 °C, 液晶态温区配合物比配体加宽 26~27 °C; (2)配体为向列相, 配合物为 S_A 相.

2.4 树枝状大分子配合物(G1Pd)的液晶性

偏光显微镜观察样品 118 °C 熔化, 185 °C 开始向各向同性化转变, 189 °C 达到清亮点, 195 °C 有分解现象.

另取一样, 快速升温至 190 °C 后降温观察, 至 169 °C 亮斑长大形成鞭杆结构(图 2a), 165, 162, 155, 150 和 140 °C 分别显示多角(图 2b), 扇形(图 2c), 网状(图 2d), 油纹(图 2e)和纹影(图 2f)结构特征, 109 °C 结晶, 同时也有部分区域形成液晶玻璃. 从液晶态结构分析可知, 简单扇形和多角结构多见于 S_A 相, 但 S_A 相无纹影结构, S_C 相可见破碎扇形、多角及纹影结构, S_F 相可见带伸长 L 形图案的破碎扇形及纹影结构, 但二者无油纹结构, 因此该样品不显示 S_A , S_C , S_F 相, 向列相显示纹影结构, 但无焦锥扇形结构, 因此也不是向列相. 此外, 它也无柱状六方相, 柱状四方相, 六方相及四方相等结构特征. G1Pd 显示网状, 油纹, 扇形, 多角, 鞭杆和纹影等胆甾相结构特征, 故应为胆甾相液晶态. 根据 Ghedini 等^[3]的观点, 配合物 G1Pd 是双核环钯(II)配合物和双核邻

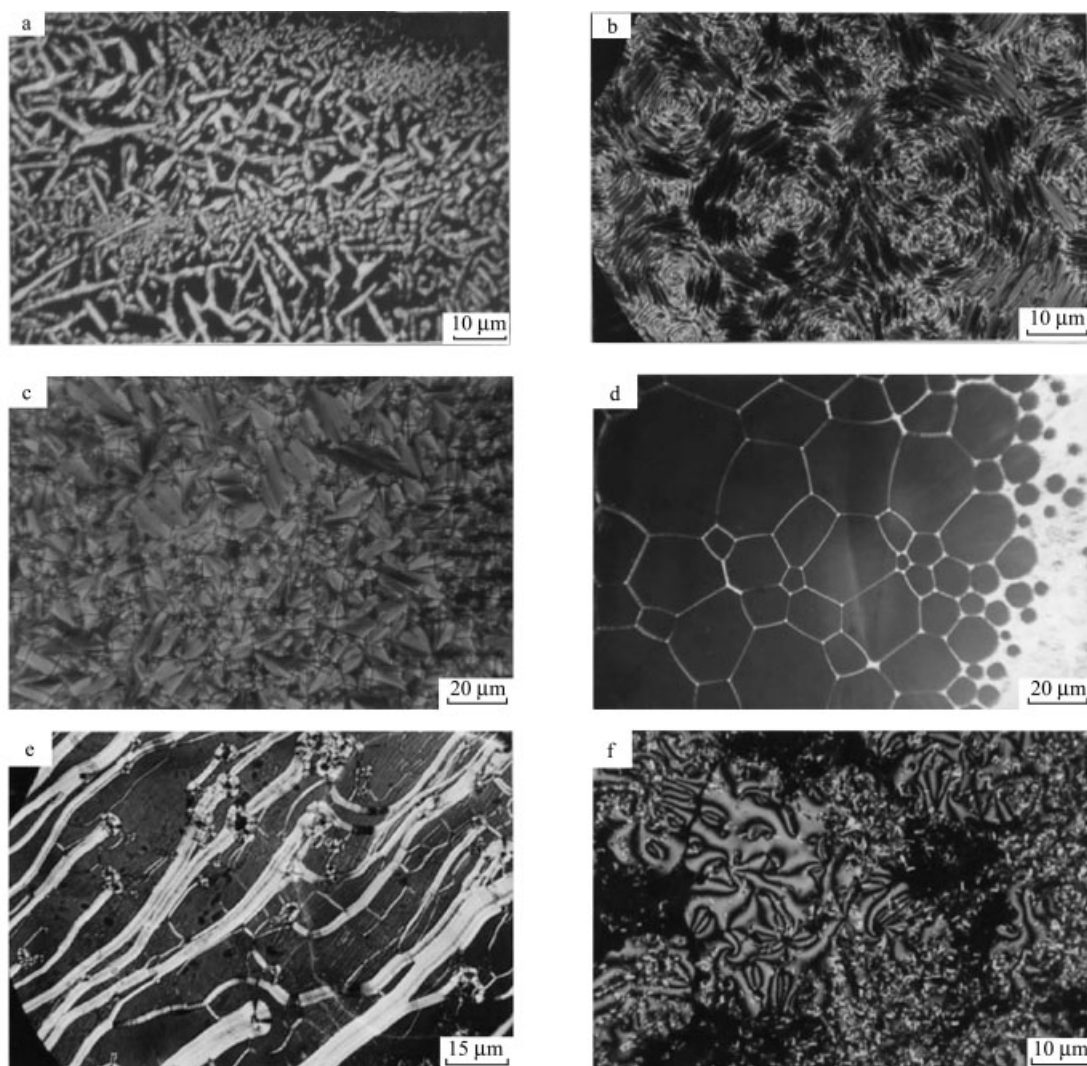


图 2 树枝状大分子配合物 G1Pd 的偏光显微镜图

Figure 2 Polarizing optical micrograph of dendritic polymer complex G1Pd at different temperature

(a) 169 °C, cholesteric batonnets texture; (b) 165 °C, cholesteric polygonal texture; (c) 162 °C, cholesteric fan-shaped texture; (d) 155 °C, cholesteric cell texture; (e) 150 °C, cholesteric texture with oily streaks; (f) 140 °C, schlieren texture

(AZO)钯(II)配合物,它具有金属—C σ 键,金属—N 键和金属—金属氯桥. 偶氮苯基元的两个苯环不等价,其一连接树枝状大分子的树干,为分子树所束缚,其二连接硝基. G1Pd 的每两个偶氮苯端基可组成顺式和反式或 A 型和 B 型两种构型^[3]. 在顺式和反式两种构型中,同一钯原子所连接的苯环不相同,因此,处于 Pd—C σ 键处的碳(C)原子具有不对称性(Scheme 1), G1Pd 的 12 个端基可组成 6 个 A 型或 B 型结构,因此具有形成不对称结构的可能性,故可显示胆甾相液晶态. 此外,近晶相的纹影织构的黑刷数目皆为 4 的倍数,向错强度的绝对值(|S|)皆为整数数值,而胆甾相或向列相的纹影织构的向错强度|S|值允许有非整数数值,而 G1Pd 观察到 6 刷纹影织构,其向错强度 $S = -3/2$,从而排除了 G1Pd 的液晶态归属于近晶 C 相的可能性,结合它显示网状,多角,扇形,油纹,纹影织构的事实,确定为胆甾相液晶态. 液晶树枝状大分子大多显示 S_A 和 S_C 相^[4],我们曾报道首例 S_C*^[5]和 S_E^[1]相,此外还有盘状相^[4]和向列相^[6]树枝状大分子,就胆甾相树枝状大分子而言以前曾有 5 例报道^[1,7].

在 140 °C 在样品较薄处观察到 12, 8 和 6 条黑刷的纹影织构(图 2f), 因黑刷旋转方向与偏振片旋转方向相反,故其向错强度(S)为负值,其 S 值分别是 -3, -2 和 -3/2,黑刷的旋转速度与偏振片或物台的旋转速度相比慢很多,这与 Mehring 和 Saupe 的理论预测一致. 在旋转物台或偏振片时,没有观察到向错点及黑刷交叠或分开的现象,黑刷数目始终不变,因此 G1Pd 的高强向错是真实的高强向错现象. 上述 12 刷及 8 刷纹影可在 20 °C 范围内稳定存在 45 min, 因此是稳定的高强向错. 此前在液晶及液晶高分子界仅在向列相观察到高强向错^[6], 我们曾报道首例 S_C 相的高强向错观察^[8], 本文则报道首例胆甾相液晶态的高强向错观察. 近年我们曾相继三次报道树枝状大分子中的高强向错观察^[6,9,10], 至今尚未见其它文献报道. 但就树枝状大分子配合物而言, 本文报道的高强向错的观察尚属首例.

液晶态又称物质第四态, 研究高强向错现象有助于了解向错的本质和液晶态的本质. 高强向错现象产生的原因可能是样品表面性质不均匀, 杂质或异物混杂于界面, 液晶高分子的指向矢垂直于膜平面的扭曲区域, 剪切诱导液晶高分子取向后松弛时发生以及液晶高分子熔融加工形成微结构时出现^[11]. 最近我们提出一种新观点^[8], 即液晶分子内的氢键作用和 S_C 相的高粘度是高强向错现象产生的原因, 本文提出另一新观点, 即液晶树枝状大分子配合物中钯的剩余配价能力和 Pd(II) 在玻璃载片上的锚泊作用是 G1Pd 出现高强向错现象的原因.

图 3 及表 2 是 G1Pd 的 DSC 曲线及热学数据. 升温曲线(曲线 a)显示 3 个吸热峰, 63 °C 出现晶型转变峰, 它

是不可逆过程转变峰, 仅出现于升温曲线. 122 °C 出现熔化(T_m)峰, 189 °C 呈现清亮点(T_i)峰. T_i 峰终点处曲线的下滑是 T_i 附近及高于 T_i 温度出现明显的热分解现象造成的, 配体与金属离子配合后样品的热稳定性下降. 降温曲线(曲线 b)仅有 T_i 及 T_m 峰, 其峰温比升温曲线(曲线 a)的对应值低, 原因是冷却过程中有过冷倾向; 曲线 b 的清亮焓(ΔH_i)低于升温曲线(曲线 a)的 ΔH_i , 原因是升温过程样品有部分热分解. 曲线 b 的熔化焓(ΔH_m)低于升温曲线(曲线 a)的 ΔH_m , 这是由于在降温过程中样品不能完全结晶, 有部分样品冻结为液晶玻璃所致. 另取一样, 重作升(曲线 c)降(曲线 d)温曲线, 与曲线 a 的区别是曲线 c 的终点是清亮点(189 °C)不再继续升温, 同时 T_i 温度也是曲线 d(降温曲线)的起始温度, 因此曲线 c 测出 T_i, 但无 ΔH_i 及 ΔS_i 数据. 由于在很大程度上避免了热分解, 所以曲线 d 测出的 ΔH_i 远远大于曲线 b 的 ΔH_i , 同时曲线 d 的 ΔH_m 也大于曲线 b 的 ΔH_m . DSC 显示的 G1Pd 的相变温度为 K₁63K₂122ch189I166ch90K.

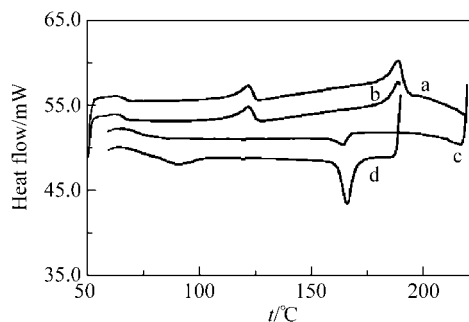


图 3 树枝状大分子配合物 G1Pd 的差示扫描量热图

Figure 3 DSC curves of dendritic polymer complex G1Pd
a—Sample 1, 1st heating; b—sample 1, 1st cooling; c—sample 2, 1st heating;
d—sample 2, 1st cooling

图 4 为 G1Pd 的 X 射线衍射图, 室温下样品为晶体粉末在小角和广角有多个衍射峰(曲线 1). 升温(速率: 10 °C/min)至 190 °C 时, 小角处吸收峰消失, 广角处有弥散峰(曲线 2)表示样品处于各向同性化态. 降温(速率: 5 °C/min)至 155 °C 于液晶态温区保持 3 min(曲线 3), 它的广角处($2\theta = 20.6^\circ$)有一宽弥散峰, 它对应于树枝状大分子配合物的介晶基元平均距离 $d = 0.44$ nm 的排列. 广角处峰形与各向同性液体相似, 表明分子横向排列无序, 小角处弱的吸收说明分子长轴方向的无序. 该图符合胆甾相或向列相液晶态 WAXD 曲线特征. 综合偏光显微镜, DSC 和 WAXD 结果认为 G1Pd 显示胆甾相液晶态, 其相行为是 K122ch189I166ch90K. 而其配体 G1 的相行为是 K70ch188I185ch58SE48K. 二者的区别是(1)配合物比配体的熔点升高 42~52 °C, 配合物的清亮点比配体升高 1 °C(加热过程)或下降 19 °C(冷却过程), 配合物的液晶态温区比配体窄 51~61 °C; (2)配合物比配体少了一个 S_E 相态.

表2 树枝状大分子配合物 G1Pd 的 DSC 数据

Table 2 Data of DSC for dendritic complex G1Pd

	Sample 1 (7.290 mg)		Sample 2 (7.460 mg)	
	Heating	Cooling	Heating	Cooling
$T/^\circ\text{C}$	K ₁ 63.32K ₂ 122.12ch188.65I	I164.38ch85.46K	K ₁ 62.91K ₂ 122.28ch189.03I	I166.02ch90.33K
$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	K ₁ 1.545K ₂ 8.016ch26.00I	I-3778ch-0.616K	K ₁ 2.869K ₂ 7.57	I-15.34ch-5.369K
$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	K ₁ 0.005K ₂ 0.020ch0.056I	I-0.009ch-0.002K	K ₁ 0.008K ₂ 0.019	I-0.035ch-0.015K

K: Crystal; ch: cholesteryl; I: isotropic.

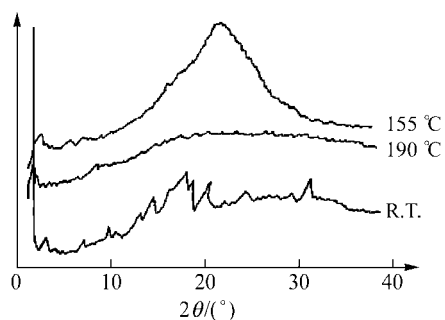


图4 树枝状大分子配合物 G1Pd 的 WAXD 曲线图

Figure 4 WAXD curves of the dendritic polymeric complex G1Pd at different temperatures

3 结论

本文首次报道胆甾相的高强向错和树枝状大分子配合物的高强向错, 得出的主要结论是:

(1) 给出了一种具有新的结构特点的树枝状大分子配合物, 它兼有金属配位和介晶基元;

(2) 在液晶及液晶高分子界报道了首例胆甾相液晶态的高强向错和首例树枝状大分子配合物中的高强向错;

(3) 对于高强向错出现的原因提出了一种新观点.

References

1 Zhang, Q.-Z.; Shen, X.; Yin, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**,

61, 1478 (in Chinese).

(张其震, 盛昕, 殷晓颖, 化学学报, **2003**, 61, 1478.)

2 Stebani, U.; Lattermann, G.; Wittenberg, M.; Wendorff, J. *H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1858.

3 Ghedini, M.; Longeri, M.; Bartolino, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 84, 207.

4 Donnio, B.; Barbera, T.; Gimenez, R.; Serrano, T. L. *Macromolecules* **2002**, 35, 370.

5 Zhang, Q.-Z.; Sun, J.-R.; Wang, D.-Q.; Wang, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 19, 1175 (in Chinese).

(张其震, 孙继润, 王大庆, 王艳, 高等学校化学学报, **1998**, 19, 1175.)

6 Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Yin, X.-Y.; Zhang, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 2232 (in Chinese).

(张其震, 刘建强, 殷晓颖, 张静智, 化学学报, **2002**, 60, 2232.)

7 Terunuma, D.; Nishio, R.; Aoki, Y.; Nohiya, H. *Chem. Lett.* **1999**, 565.

8 Zhang, Q.-Z.; Cui, L.; Yin, X.-Y. *Chin. J. Chem.* **2004**, 22, 1039.

9 Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Yin, X.-Y.; Zhang, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 416 (in Chinese).

(张其震, 刘建强, 殷晓颖, 张静智, 化学学报, **2003**, 61, 416.)

10 Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Yin, X.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, 24, 1887 (in Chinese).

(张其震, 刘建强, 殷晓颖, 张静智, 高等学校化学学报, **2003**, 24, 1887.)

11 Twing, B.; Chu, V.; Nguyen, C.; Viney, C. *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 287.

(A0411169 SHEN, H.; ZHENG, G. C.)