

中国科学技术大学
博士学位论文



基于刚性多臂水溶分子的超分子
液晶研究

作者姓名: 王道亮
学科专业: 同步辐射及应用
导师姓名: 李良彬 教授
完成时间: 二〇一三年四月二十日

李良彬



University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



Studies on supramolecular liquid crystals of fully rigid, multi-armed molecules

Author's Name: Daoliang Wang
speciality: Synchrotron Radiation and Application
Supervisor: Prof. Liangbin Li
Finished time: April 20th, 2013

摘要

近年来,超分子液晶由于耦合了超分子自组装的多级结构与液晶的独特性质,为高级液晶结构设计和材料的多重功能实现开辟了一条崭新的道路,因而在材料科学研究领域备受关注。目前人们已设计并合成了各种几何形状和拓扑结构的分子建造单元,如棒状、扇形、锥形、盘状、以及其他奇异形状分子,并通过在分子间耦合多种超分子作用力,成功构筑了各种有序结构和不同物理性质的超分子液晶。基于超分子液晶的功能材料也在电子、离子和分子传输、传感、催化、以及生物功能实现等方面具有良好的应用价值。然而在超分子液晶大量的研究工作中,极少有关于全刚性多臂分子用于构筑溶致超分子液晶的文献报道。刚性多臂分子作为新型溶致液晶的建造单元,不仅能给予组装体更强的分子间作用力和更稳固的超分子结构,还有利于我们从多臂分子的几何结构、对称性、臂种类、官能团分布等方面去调控超分子液晶的结构和性能。

根据上述分析,本论文首先设计并合成了一系列外围带离子基团的全刚性多臂分子,然后通过多种结构和性能表征手段,研究了系列多臂分子在水中的溶致超分子液晶行为。本论文主要的研究工作和获得结果如下:

(1) 设计并合成了九种全刚性多臂分子(P73, P72, P71, P83, P52C, P62C, P72C, P64, P104),变化参量包括分子臂数目、疏水臂长、臂末端离子基团分布等因素,从而使目标合成分子具有不同的几何形状及结构对称性。

(2) 通过 POM, XRD, CD, IR 等研究方法,研究了 C_3 对称和不对称全刚性分子(P73, P72, P71)在水中的自组装行为。发现刚性三臂分子在水中以三股螺旋的组装方式形成纳米微管,纳米微管在高浓度下进一步排列形成六方相液晶结构,一定程度的臂末端离子缺陷及浓度变化都不会破坏螺旋微管的组装方式。此外,研究还发现形成的六方液晶相具有两个独特的性质。一是六方相容易被剪切造成宏观取向,进而导致液晶体系呈现各向异性的离子电导率;二是非手性的三臂分子构建的超分子液晶出现了宏观的手性,表明这些液晶体系具有自发手性对称破缺的特性。这些有趣的研究结果不仅表明全刚性三臂分子在制备低维度离子导电材料及其他功能液晶材料方面具有重要的应用价值,还预示着我们可以仅由非手性的分子出发制备出具有光学活性的液晶材料。

(3) 以全刚性的香蕉形 P52C 分子为研究对象,通过 XRD, POM, TEM 等研究手段,从置换离子种类、样品分子浓度、离子置换比例等方面,详细研究了 P52C 分子置换离子前后在水中的超分子组装结构。研究发现,一、P52C 分子在水中受浓度控制形成片层周期结构,片层相的长周期随浓度增加而逐渐

减小，溶致片层内分子具有反向穿插的排列方式，溶液中的组装结构便有了固态晶体的结构特征，所以干燥过程仅造成分子层间距缩短并不破坏分子组装结构；二、碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+) 能诱导 P52C 分子在水中从溶致片层相转变为六方柱状相，六方相中超分子圆柱由分子团簇螺旋堆叠而成，直径约为 8 nm；三、以 K 离子诱导形成六方相为例，发现 P52C 样品的相转变受加入 K 离子的浓度控制，0.4 的 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比便能诱成长程有序的六方相，2.0 以上的摩尔比又会破坏六方相的长程有序结构。全刚性 P52C 分子独特的超分子组装行为极大丰富了香蕉形液晶领域的研究，其对反离子的刺激响应性有望在离子检测方面得到应用。

(4) 研究了 P62C、P72C、P83、P64 及 P104 分子在水中的溶致液晶结构。通过总结所有全刚性多臂分子的研究结果，讨论了疏水臂长、分子形状、离子变化对液晶结构的影响，发现刚性多臂分子的形状基本决定了它们的液晶组装结构；反离子同样具有调控溶致液晶结构的作用；刚性分子较大的疏水骨架或较长的疏水臂在不破坏分子组装结构的前提下有利于液晶结构的稳定。多臂刚性分子作为超分子建造单元不仅开辟了一个新的溶致液晶研究领域，而且它们的溶致超分子液晶呈现了独特的性质和功能，使其有望成为新型的溶致液晶材料，并在光电器件、离子传输、生物传感等方面得到应用。

关键词：超分子化学，溶致液晶，刚性多臂分子，X 射线，自组装，液晶相变

ABSTRACT

Due to coupling hierarchical structures of supramolecular self-assembly and unique properties of liquid crystal, supramolecular liquid crystals open a new approach to develop superstructures and multiple functionalities in liquid crystalline materials, and thus have gained increasing attention in recent years. Up to now, a great number of molecular building blocks with diverse geometrical shapes such as rod, fan, disc, cone and other exotic shapes, have been synthesized to construct supramolecular liquid crystals via various intermolecular forces. The supramolecular liquid crystals with well-defined nanostructures and unique properties also show great potential for application in electron, ion, or molecular transporting, catalytic, optical, sensory, and bio-active materials. However, the studies on supramolecular liquid crystals were intensively carried on in thermotropic situation, few work was conducted to program lyotropic liquid crystal by using fully rigid, multi-armed molecules. Rigid molecules with multiple arms may not only contribute to strong intermolecular forces and robust superstructures, but also benefit the control of liquid crystalline structures and properties through tuning various structural parameters of molecular building blocks, such as geometrical shape, symmetry, ion group, and chemical constitution.

According to the background mentioned above, we synthesized a series of fully rigid, multi-armed molecules with ion groups at their periphery, then investigated their supramolecular liquid crystal in water via diverse methods used for structureal and performance determination. The main work and conclusions of this dissertation are described as follows:

(1) We designed and prepared nine rigid multi-armed molecules with different geometrical shapes and symmetries, which were designated as P73, P72, P71, P83, P52C, P62C, P72C, P64 and P104, respectively, according to the length of hydrophobic arm and distribution of ion at molecular periphery.

(2) The supramolecular liquid crystalline behaviors of C_3 symmetric and unsymmetric molecules (P73, P72, P71) in water were investigated by various methods, such as POM, XRD, CD and IR. It was found that fully rigid three-armed molecules can self-organize into supramolecular columnar liquid-crystalline phases with triplehelical rosette nanotubes as the columns, which are robust and stable over

a wide concentration range in water. The helical nanotubes are hardly affected by ionic defects at the molecular periphery, and this would no doubt benefit further functionalization of their liquid crystals. The formed hexagonal phases exhibit two distinctive properties. First, the supramolecular helical cylinders can be aligned macroscopically by simple shear, which leads to anisotropic ionic conductivities in the hexagonal phases. Second, the ordered liquid-crystalline structures of organized achiral molecules showed macroscopic chirality, which indicates the occurrence of spontaneous chiral symmetry breaking in these systems. These interesting findings open the possibility to prepare low-dimensional ion-conductive materials and some other functional liquid-crystalline materials with singlehanded helices based on only achiral molecules.

(3) To understand lyotropic behaviors of bent-core molecule P52C in water, counterion species, concentration of sample, ion substitution ratio were taken into account to influence the supramolecular assembly, and were studied by diverse methods (XRD, POM, and TEM). It was found that, 1) Bent-core molecule P52C can self-organize into smectic phase in water, increasing molecular concentration will lead to decrease of the lamellar long period, because the lyotropic lamellas already possess the molecular array feature in solid state, drying process only gives rise to decrease of interlayer spacing without changing intermolecular organization. 2) Upon replacing hydrogen ion in P52C with alkaline ion (Li, Na, K, Cs), a phase transition from smectic to hexagonal array takes place, and the hexagonal liquid crystalline phase is formed by supramolecular helical columns with a diameter of about 8 nm. 3) The concentration of alkaline ion determines the transition process, taking potassium ion for example, 0.4 mol ratio of $K^+/P52C$ is already able to induce the formation of hexagonal phase with long range order, while mol ratio above 2.0 will destroy the ordered hexagonal array. These interesting features suggest potential application of P52C molecules for ion detection.

(4) The lyotropic systems of P62C, P72C, P83, P64, and P104 were also studied. Through taking all sample systems we studied into consideration, we discussed the structural factors of rigid multi-armed molecules for the formation of lyotropic liquid crystal. Some qualitative conclusions have been drawn as follows: 1) liquid crystalline structures are mainly determined by geometrical shapes of rigid molecules; 2) counter ions perhaps play an important role in tuning liquid crystalline phase; 3) longer hydrophobic arms of rigid molecules would make supramolecular

assembly even more robust and stable provided that superstructures in liquid crystal are preserved. Our work on fully rigid, multi-armed molecules demonstrates a new research area of supramolecular liquid crystal. Based on these new-type mesogens, lyotropic liquid-crystalline systems with unique nanostructures and properties can be built up and potentially be used for optical, electrical device, ion transport, biosensor, etc.

Keywords: Supramolecular chemistry, lyotropic liquid crystal, rigid and multi-armed molecules, X-ray, self-assembly, phase transition.

目 录

第 1 章 绪论 (超分子液晶研究概况)	1
1.1 引言	1
1.2 超分子化学	2
1.2.1 超分子化学的由来	2
1.2.2 超分子化学的研究内容	3
1.3 超分子液晶研究	8
1.3.1 热致超分子液晶	9
1.3.2 溶致液晶研究	18
1.4 本论文的设计思想、研究内容和意义	21
参考文献	24
第 2 章 全刚性多臂液晶分子的设计合成	37
2.1 前言 (全刚性多臂分子的形状及化学结构设计)	37
2.2 多臂刚性分子的化学合成	38
2.2.1 实验试剂	38
2.2.2 实验仪器及方法	39
2.2.3 多臂刚性分子的合成步骤及表征	40
2.3 本章小结	67
参考文献	68
第 3 章 C_3 对称和不对称刚性分子的溶致超分子液晶	69
3.1 前言	69
3.2 实验部分	70
3.2.1 实验样品	70
3.2.2 实验仪器及方法	70
3.3 结果与讨论	71
3.3.1 溶致超分子液晶行为	71
3.3.2 超分子液晶结构测定 (SAXS 和 WAXD)	73
3.3.3 螺旋超分子自组装及相互作用力	78

3.3.4 超分子组装结构计算.....	80
3.3.5 电子密度分布图反演分析.....	82
3.3.6 超分子组装模型.....	84
3.3.7 溶致超分子液晶的导电性质.....	86
3.3.8 讨论.....	87
3.4 本章小结.....	89
参考文献.....	90
第4章 香蕉形全刚性分子的溶致液晶相变行为.....	95
4.1 前言.....	95
4.2 实验部分.....	96
4.2.1 实验样品.....	96
4.2.2 实验仪器及方法.....	96
4.3 结果与讨论.....	97
4.3.1 钾离子诱导的溶致液晶相转变.....	97
4.3.2 反离子种类对液晶相变的影响.....	103
4.3.3 样品浓度对液晶相结构的影响.....	103
4.3.4 钾离子浓度控制的液晶相转变.....	106
4.3.5 溶致液晶片层相结构分析.....	111
4.3.6 溶致液晶六方相结构分析.....	116
4.4 本章小结.....	120
参考文献.....	121
第5章 全刚性分子形成超分子液晶的影响因素.....	125
5.1 前言.....	125
5.2 实验部分.....	126
5.2.1 实验样品.....	126
5.2.2 实验仪器及方法.....	126
5.3 结果与讨论.....	127
5.3.1 P62C 和 P72C 分子的溶致液晶.....	127
5.3.2 抗衡离子对 P62C 及 P72C 液晶结构的影响.....	130
5.3.3 疏水臂长对 P52C 系列分子液晶结构的影响.....	133
5.3.4 三臂刚性分子 P83 的溶致液晶.....	135

5.3.5 四臂刚性分子的溶致液晶.....	136
5.3.6 全刚性多臂分子的溶致液晶行为总结.....	137
5.4 本章小结.....	138
参考文献.....	140
附录1 溶致液晶的电子密度反演	143
致 谢.....	149
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	151

第1章 绪论（超分子液晶研究概况）

1.1 引言

化学作为一门研究物质的组成、结构、性质以及变化规律的科学，是人类认识和改造物质世界的基本方法之一。化学领域取得的成就指引着人类社会的发展，是社会文明的重要标志。现代化学经过一百多年的发展，目前人们已经从分子水平上实现对各种有机或无机化合物、生物或人工设计分子的良好控制与合成^[1]。近年来，超分子化学的发展则引领分子设计和物质形成的研究进入了一个多学科交叉的全新领域^[2-5]。与传统的分子化学研究原子间通过共价键组建个体分子相比，超分子化学则是“分子之上的化学”，其研究的是分子间通过较弱的非键相互作用来构筑的多分子聚集体^[6-7]。也即是说，传统的分子化学是以原子为建造单位，通过强的成键相互作用如共价键和离子键来形成独立的分子实体，研究尺度在 1-100 Å；而超分子化学是以个体分子为组建单位，通过弱的非键相互作用如静电相互作用、氢键、范德华力、亲水-疏水相互作用等来构建超分子聚集体，研究尺度在 1-100 nm^[8]。超分子化学作为一门新兴的边缘科学，对传统有机无机化学、材料化学、生命科学等领域的研究都产生了巨大的推动作用，它的出现和发展不仅深化了人们对生命现象的认识，而且极大地开拓了人们在设计制作分子器件和新型功能材料上的视野^[3]。

超分子液晶是超分子化学与液晶科学相结合而形成的一个新研究领域，也是超分子科学中的一个极为重要的研究分支^[9,10]。从字面意思来看，超分子液晶的名称便概括了这一领域的研究内容，即存在超分子相互作用力的液晶体系。其实，传统液晶领域的研究便已不可避免地涉及超分子作用力，因为形成液晶体系的先决条件便是存在分子间相互作用力，只不过液晶的概念更加强调其结构特征和物质类别。然而在超分子液晶中，超分子概念的引入将会从结构形成的驱动力上深化我们对液晶体系的认识，尤其是对于具有复杂多级结构的超分子液晶体系。近年来，正是由于超分子液晶将复杂而多级的超分子结构耦合入液晶有序体系中，形成了具有独特性质和多重功能的新型液晶材料，使得有关超分子液晶的研究正在受到研究者们越来越多的关注^[10-14]。人们已经认识到在超分子组装体中由于分子独特的空间自组装结构，组装体往往能表现出单个分子所不具备的特殊性质。超分子液晶领域的研究目标便是利用和操控分子间的相互作用力，通过分子识别和自组装在更广阔的空间去创造和认识新的液晶结构和功能材料。超分子液晶的研究和发展不仅能有效地推动新型液晶结构的形

成和材料的应用，还将对人类研究和认识生物体系具有极其重要的意义^[3,9,15]。

本章中，我们首先将简单介绍超分子化学的研究内容和意义，然后对近年来有关超分子液晶的研究作概括性的介绍，最后根据目前超分子液晶的研究进展，提出本论文的设计思想、研究内容和意义。

1.2 超分子化学

1.2.1 超分子化学的由来

分子化学自从 1828 年 Friedrich Wöhler 合成出尿素以来，已在化学键的基础上建立起来，并发展了一系列高度复杂但却准确有效的方法来构筑前所未有的目标化合物，实现了对分子结构的精密调控^[1,3,16]。如今，关于化合物形成的研究已发展进入了考虑非键合相互作用的时代，超分子化学这门研究分子间键合（非化学键合）的学科也便应运而生。虽然超分子的基本思想由来已久，“超分子”(supermolecule)这一术语也早在 20 世纪 30 年代中期被 wolf 提出来^[17-19]，但是超分子化学作为一个新兴的科学研究领域逐渐被概念化和定义则是始于 20 世纪 60 年代。期间由于研究碱金属阳离子的配位化学，发现碱金属阳离子被天然和人工合成的大环和多环配体，即冠醚和穴醚高度选择并强力结合^[20-26]。正是基于碱金属配合物的这一研究导致了分子识别的出现，而后进一步拓展到研究分子间相互作用和过程，并与其他学科紧密联系而诞生了超分子化学^[27-31]。从分子化学到超分子化学的发展以及它们之间的相互关系如图 1.1 所示^[3,7]。

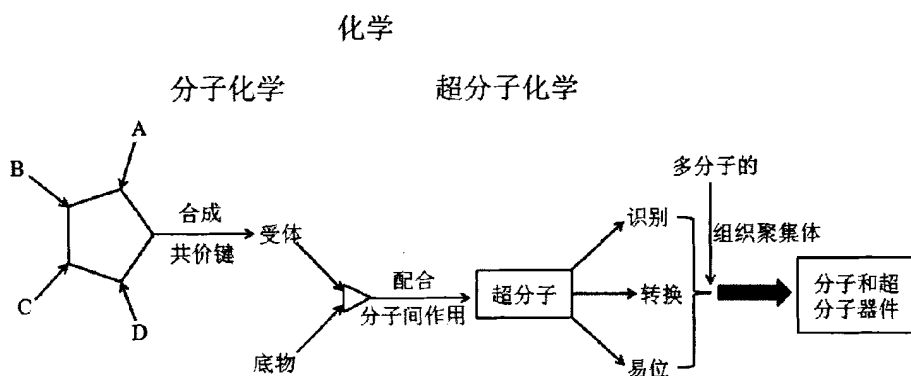


图 1.1 从分子化学到超分子化学：分子、超分子，分子的和超分子的器件^[3,7]。

由于在超分子化学领域的开创性工作和杰出贡献，法国科学家 J. M. Lehn 等人获得了 1987 的诺贝尔化学奖。在获奖演说中^[7]，J. M. Lehn 教授曾对超分

子化学作了如下解释: Supramolecular chemistry may be defined as “chemistry beyond the molecule”, bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces, 即超分子化学可以被定为“分子之上的化学”, 是有关于两个或以上的化学物种通过分子间力相互作用缔结而成的具有更高复杂性的组织实体的研究。其实超分子化学的概念和术语在1978年便被Lehn教授引入^[20], 他将超分子化学定义为: 正如基于共价键存在着分子化学领域, 基于分子组装体和分子间价键而存在着超分子化学。所以, 超分子化学是基于分子间的非化学键合相互作用而形成的有关分子组装体的化学, 也即是说分子间的相互作用是超分子化学研究的核心。在超分子化学中, 分子间的相互作用是多种多样的, 包括金属离子的配位键、静电相互作用、氢键、 π - π 堆积作用、亲水-疏水作用、范德华相互作用等, 他们具有不同的强弱程度、取向以及对距离和角度的依赖性。这些相互作用的强度分布由 π - π 堆积和氢键的弱到中等, 到金属离子配位键的强或非常强, 它们之间的耦合与竞争也就成为调控超分子组装结构的基本途径^[3,4]。

分子间相互作用力通常比共价键等化学键要弱, 所以超分子化合物的热力学稳定性不如分子, 但这却增加了其动力学的易变性, 使其具有动态响应的结构特征。根据超分子自组装的原则, 人们可以把分子间的相互作用力作为工具, 将具有特定的结构和功能的组分或建筑模块(单元分子)按照期望的方式组装成新的超分子化合物。形成的超分子化合物不仅能表现出单个分子所不具备的特殊性质, 还能大大增加化合物的种类和数目^[32-35]。再结合超分子化合物的动态响应特性, 即它们可以通过响应外部刺激或环境条件的改变来调整分子组装结构, 使超分子体系具有可逆的自适应结构和功能^[36-41]。如果人们能够很好地控制超分子自组装过程, 就可以按照预期目标更简单可靠地获得具有特定结构和功能的超分子化合物, 这对于新型功能材料的设计和具有极其重要的意义, 将为材料科学的发展开辟无限广阔的空间。

1.2.2 超分子化学的研究内容

超分子化学从其定义来看, 是一门高度交叉的边缘学科, 它的基础涉及到有机化学中构造分子的合成路线、配位化学中金属离子-配体复合物、物理化学中对相互作用力的实验和理论研究、生物化学中一切起源于底物缔合和识别的生物过程、材料科学中材料的结构设计与功能实现等等^[2-4,41,42]。正是由于超分子化学处于化学、生物和物理学科的交汇点, 其吸引了不同领域的研究工作者的极大关注而得到迅猛发展。目前, 超分子化学的研究大致可被分为以下三类:

主客体化学体系、有序分子聚集体和超分子聚合物体系^[3,43-45]。超分子液晶的研究可以被归入有序分子聚集体领域。当然这只是人为的划分，各个研究方向间不可避免地存在交叉，比如有序分子聚集体与超分子聚合物的研究其实都与分子的自主装行为有关，它们也可被合并为一个研究领域—自组装领域。

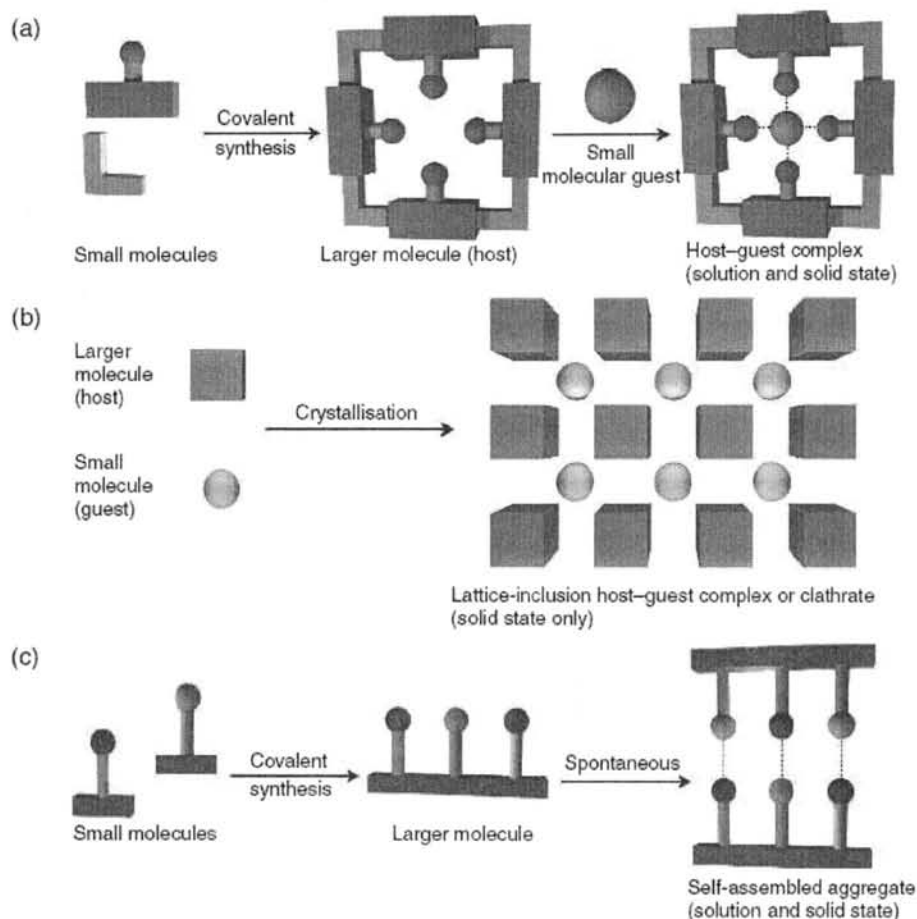


图 1.2 从分子建造模块到超分子体系的发展过程（结合位点以圆球表示）^[2]：(a) 主客体络合物，溶液或固体状态；(b) 晶格包含的主客体络合物，仅限固体状态；(c) 互补性分子的自组装，溶液或固体中。

图 1.2 呈现了主客体体系 (a 与 b) 和自组装体系 (c) 的超分子结构形成示意图^[2]。在图 1.2a 中通过共价键连接合成的主体化合物含有四个结合位点，其与小分子的客体化合物结合形成主客体络合物。在生物体系中，酶与它们的底物便能形成主客体复合物，所以关于主客体复合物分子间相互作用的研究意义是不言而喻的。其实最初在设计具有高度选择性和有效性的超分子体系时，科学家们便是从无比巧妙的生物过程中得到启发^[3]。通过效仿生物体系，人们

期望制作出各种各样具有特殊性质的超分子体系来实现既定功能，如根据细胞膜的结构特征制作各种选择性过滤膜等。图 1.2b 中则展现了固体状态的包合物形成示意图，客体小分子被包在主体晶格排列形成的空腔中。大多数的包合物中主体分子与客体分子间是以范德华力和氢键相结合，包合物的形成靠分子间紧密吻合而不是化学键，所以分子的形状起到关键作用。相较于主客体复合物，自组装中分子的结构尺寸并没有明显的差异，组装体中没有哪一个物种是以主体的姿态出现，如图 1.2c 所示。自组装同样是两种或以上的物种通过非化学键合相互作用形成聚集体结构，在组装体形成过程中分子建造单元所包含的化学结构信息起到关键作用。自组装的过程通常是自发的，但是其在溶液中通常受溶剂和温度的影响，在固体中则受成核和结晶过程的影响^[2]。

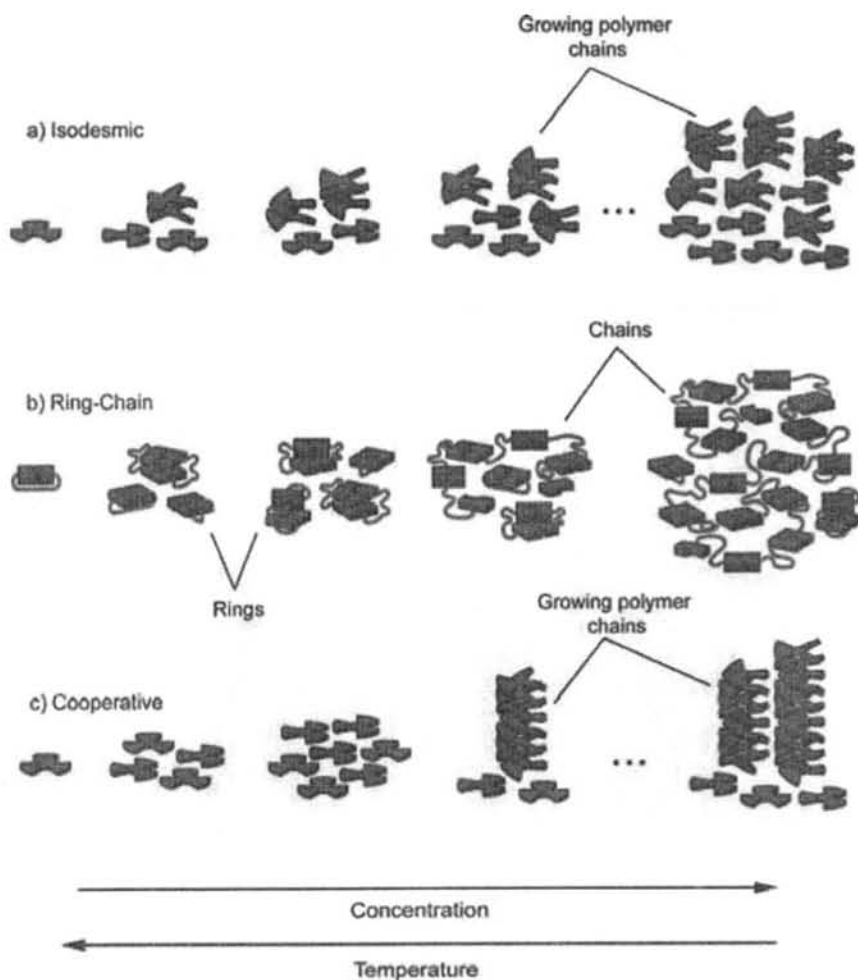


图 1.3 单体形成超分子聚合物的三种生长机制示意图，(a) 等键超分子聚合；(b) 环-链调解的超分子聚合；(c) 协同超分子聚合^[45]。

超分子聚合物是近年来超分子化学研究领域的一个热门课题。随着大量有关依靠分子间多种相互作用力形成超分子聚合物的研究报道出现,人们逐渐意识到形成聚合物材料不一定非要首先合成大分子,超分子聚合物同样可以成为一种获得聚合物材料的途径^[46-52]。在超分子聚合过程中,单体分子间通过中等强度的、可逆的、但是有方向性的非共价键相互作用形成高分子量的超分子聚合物。如图 1.3 所示^[45],图中给出了三种主要的超分子聚合物生长机制,这里仅针对在稀(或半稀)溶液中的超分子聚合。图 1.3a 显示了等键聚合的分子量增长方式,其类似于聚酯的逐步聚合,形成的聚合物具有很高的分子量分布,并且聚合度强烈依赖于连接超分子结构单元的缔合常数。图 1.3b 则显示了链-环生长达到平衡的超分子聚合方式,成环的生长将抑制高分子量聚合物的形成。最后,图 1.3c 给出了超分子聚合的协同机制,其特征为非线性增长并且通常与成核相关,这样的聚合机制也常与分子间形成氢键相关^[45]。

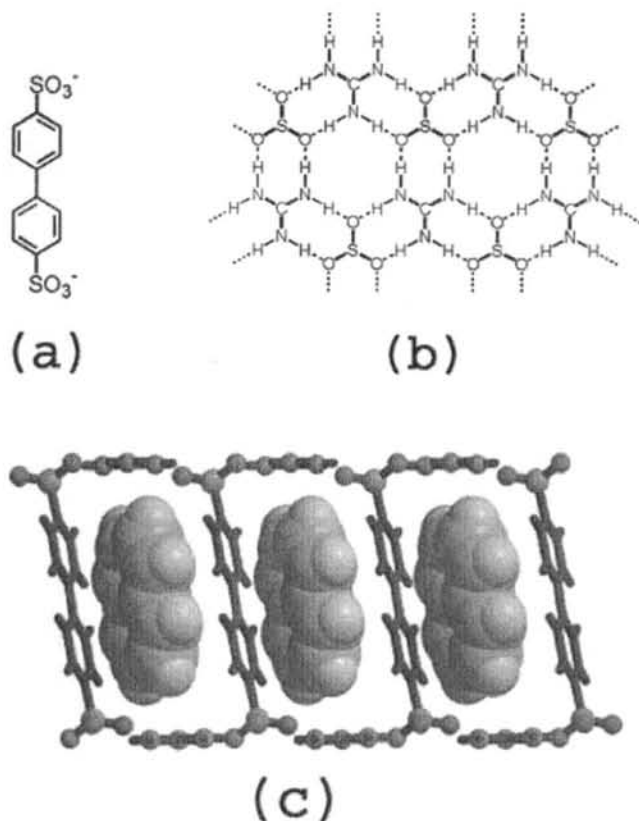


图 1.4 包合物 $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8)$, (a) 二磺酸阴离子柱; (b) 胍阳离子与磺酸基团形成的氢键层; (c) 萘分子客体包含在胍与磺酸基团构建的主体框架的夹层之间^[53,54]。

下面将分别从主客体复合物、自组装和超分子聚合物三个方面来介绍几个研究示例。图 1.4 呈现了包合物 $(C(NH_2)_3)_2(SO_3C_6H_4C_6H_4SO_3) \cdot (C_{10}H_8)$ 的复合结构示意图^[53,54], 胍阳离子与联苯上的二磺酸基团(a)构建了二维的氢键网络(b), 形成主体框架, 而疏水的萘分子作为客体被包含在联苯结构的夹层之间(c)。这样的主客体复合物结构向我们展示了一个很好的超分子体系设计案例, 人们完全可以通过调整建造模块的结构和形状甚至相互作用来构筑不同的超分子结构, 从而实现调控化合物的性质与功能^[55-57]。

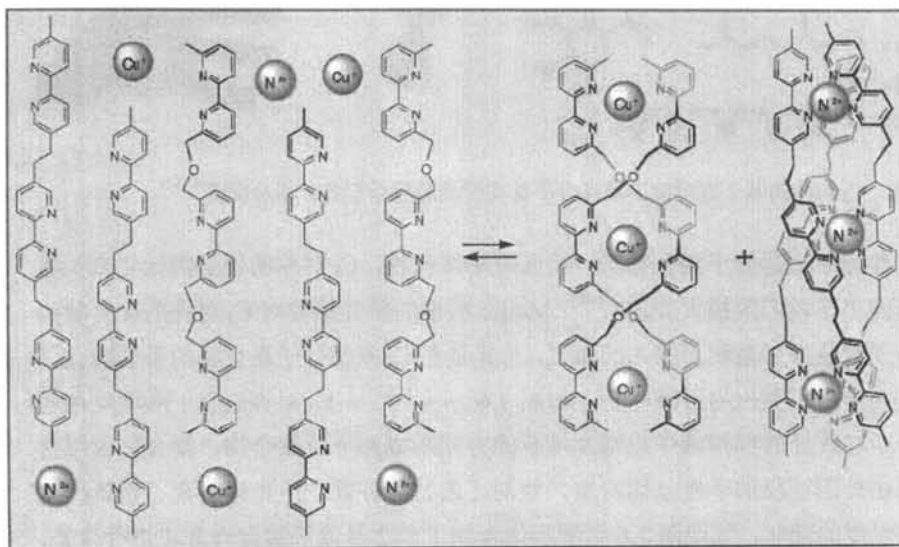


图 1.5 在两种不同的寡聚联吡啶链和两种金属离子 (Cu^+ 和 Ni^{2+} , 其中 ClO_4^- 省略) 的混合物中, 相似物自我识别并行自组装产生双链螺旋物和三链螺旋物, 其中 Cu^+ (红色) 为四面体配位, Ni^{2+} (绿色) 为八面体配位^[58,59]。

图 1.5 展示了超分子自组装过程中的自我识别特性, 即在混合物中相似物自发选择和优先组装^[58-60]。如图中所示, 在两种不同的寡聚联吡啶链和两种金属离子 Cu^+ 和 Ni^{2+} (其中 ClO_4^- 省略) 的混合物中, 相似物通过自我识别并行自组装只形成两种螺旋物, 即图中显示的双链螺旋物和三链螺旋物。由于 Cu^+ 和 Ni^{2+} 分别为四面体配位和八面体配位, 目标螺旋物是从起始化合物的混合物中经相似物的自我识别作用自组装产生的。这一过程中, 两个程序化的分子体系的平行操作导致了两个确定结构的螺旋复合物的自组装, 体现了相似金属离子和相似配体在混合物中自发选择和优先结合的特性。这样的自我识别过程属于程序化的超分子体系的范畴, 这也引起了科学家们关于“智能化混合物”的思考。我们除了追求一种化合物的纯度之外, 还应寻找智能化组分的设计方案, 使混合物中的组分通过自发选择和识别来构筑期望功能的超结构^[3]。

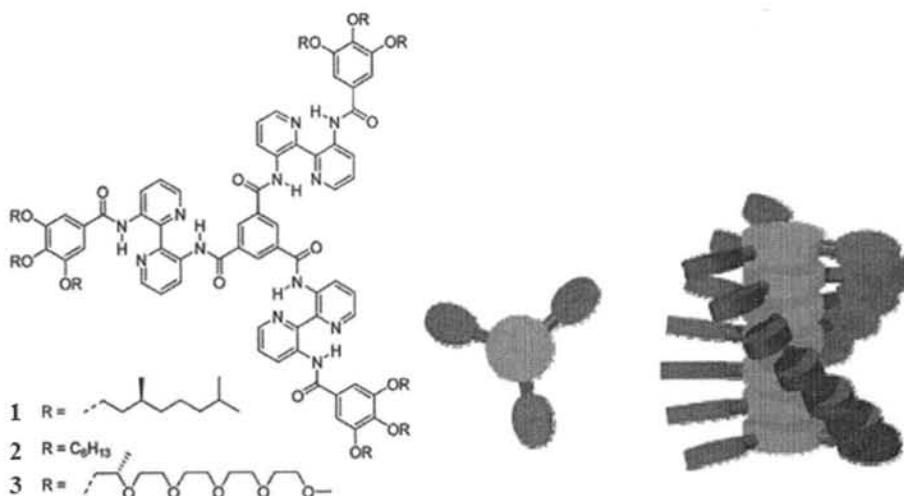


图 1.6 C_3 对称的基于联吡啶的盘形分子及其形成的超分子聚合物示意图^[45,61]。

作为形成超分子聚合物的一类典型单体代表， C_3 对称的化合物近年来引起了研究工作者们的极大关注^[62-67]。Meijer 教授的研究组曾对 C_3 对称的化合物的超分子组装作了系统而深入的研究，尤其是在 C_3 型超分子聚合物的手性放大研究方面作出了突出的贡献^[68-72]。如图 1.6 所示^[45,61]， C_3 对称的基于联吡啶的盘形分子在烷烃的稀溶液中以螺旋堆叠的方式形成超分子聚合物，聚合物的手性方向由外围链段的手性基团决定。他们还通过紫外圆二色光谱研究了螺旋组装体随温度的变化，发现图 1.6 中所示化合物 1 和 2 是以等键聚合方式进行生长，而外围链段极性更大的化合物 3 能在极性更大的溶剂中以协同聚合方式进行增长。此外，在其他类型的 C_3 型分子中^[45,59,61]，由于能形成分子间氢键也是以协同聚合方式增长。所以，超分子聚合的机制与溶剂和分子间相互作用等因素密切相关，如何协调各种影响因素获得预期结构的超分子聚合物将是合成高分子领域的一个重要课题。

1.3 超分子液晶研究

液晶顾名思义，即液态的晶体，其既有液体的流动性又包含一定的晶体有序性。由于具有特殊的理化与光电特性，液晶材料在现代信息显示技术上得到快速推广和应用^[73-78]。液晶可以自组织形成各种各样的纳米相结构，比如层状、柱状、球形等相区结构^[38,79-84]。这些相区结构通常是由于分子中化学性质不相容的部分相互分离而形成的，也是分子间相互作用的产物。目前，液晶作为动态响应的功能材料可被广泛应用在信息及物质传输等方面，如传感器、催化剂、

刺激响应性材料、光电显示器等^[38,78-80]。另外在生物领域，液晶和自组装是生命发展和细胞产生功能的先决条件。所以关于液晶结构和性质的研究对于先进技术的发展和认知生命现象都具有重要的意义^[85-89]。虽然，在传统液晶领域的研究中已不可避免地涉及分子间相互作用力（超分子作用力）——液晶结构实质上是一种有序度较晶体低的分子聚集体结构，但是超分子液晶概念的提出将激励人们有意利用各种超分子力在更广阔的空间去构建超分子液晶结构。目前，通过引入多种超分子相互作用力，如氢键、静电作用、电荷转移相互作用等，人们已成功构筑了各种超分子液晶^[90-95]。随着超分子液晶研究的发展，不仅能极大丰富形成液晶结构的种类，还将有可能在液晶材料中引入一些化学过程，如分子识别和自组装^[37]，这对于发展新型的动态功能液晶材料至关重要。

从广义上来说，凡是具有超分子结构特征的液晶体系都可以称之为超分子液晶。如前和引言中所述，在某种意义上来说传统液晶体系也可被视为“超分子液晶”。到目前为止，即使是近年来才发展出现的超分子液晶，便已有大量的研究报道^[90-99]，更不用说超分子概念出现之前的液晶体系研究。本章不可能概述所有已研究的液晶体系，所以结合本论文的研究内容，下面仅对近年来发展出现的具有代表性的超分子液晶体系作概述性介绍，另外一些或具有独特的单元分子结构，或具有奇特的超分子组装结构，抑或具有特殊的性质与功能的液晶体系也会被提及。另外，考虑到一种超分子液晶体系中通常包含多种超分子相互作用力，所以下面的研究介绍宁愿以液晶的形成途径来分类，即热致或溶致，而不是以超分子驱动力来分类。

1.3.1 热致超分子液晶

热致液晶的形成通常要求分子包括两方面的结构特征，一是刚性的介晶基元，二是柔性的分子链段。在一定的温度范围内，刚性介晶基元排列形成液晶的有序结构，而柔性链段则形成无定形相承担液晶的流动特性。两种结构单元同时决定着液晶的结构和性质，这也为液晶材料的设计提供了便利。

1.3.1.1 侧链和主链型超分子液晶聚合物

超分子液晶聚合物根据介晶基元在侧链或主链上，通常被划分为两种类型，即侧链型和主链型^[38,100-102]。图 1.7 呈现了侧链型超分子液晶聚合物的三种组装模型（A、B 和 C）和相应的分子结构式^[38]。在图 1.7 中，5 种超分子液晶聚合物（4，5，6，7，8）都是含介晶基元的侧链与主链上的结合位点通过氢键相互作用而形成的，形成氢键的结构单元主要为羧基或酚羟基与吡啶基或其类似物，这样的氢键相互作用已被成功用于构建绝大多数的超分子液晶聚合物^[103-106]。

图 1.7 仅给出了几种侧链型超分子液晶聚合物的代表，这些聚合物通过超分子

自组装可形成多级有序结构，如聚合物 4 形成热稳定的近晶相结构^[103]，聚合物 5 则通过双氢键作用形成柱状液晶相结构^[107]。

side-chain type

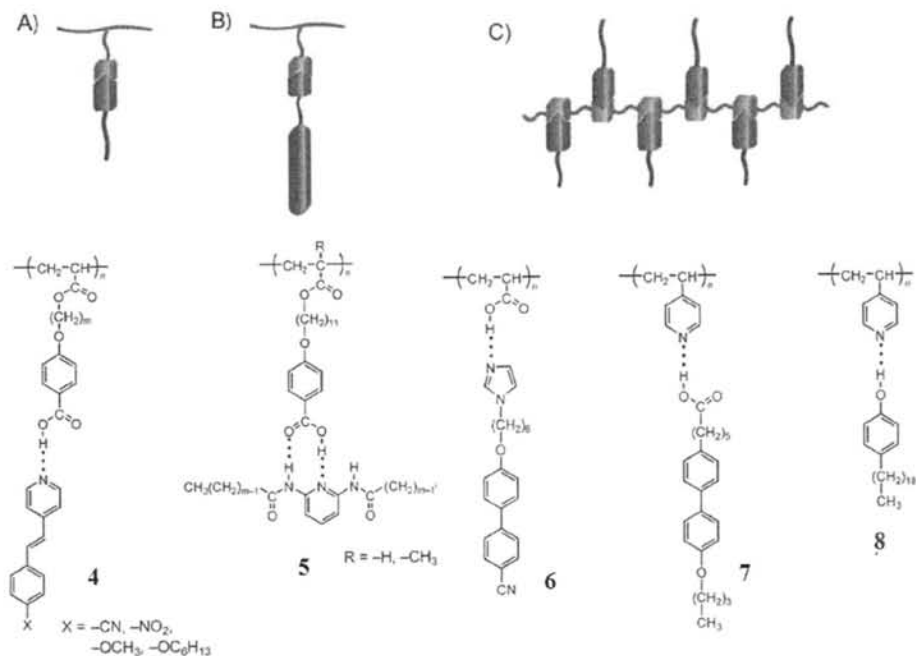
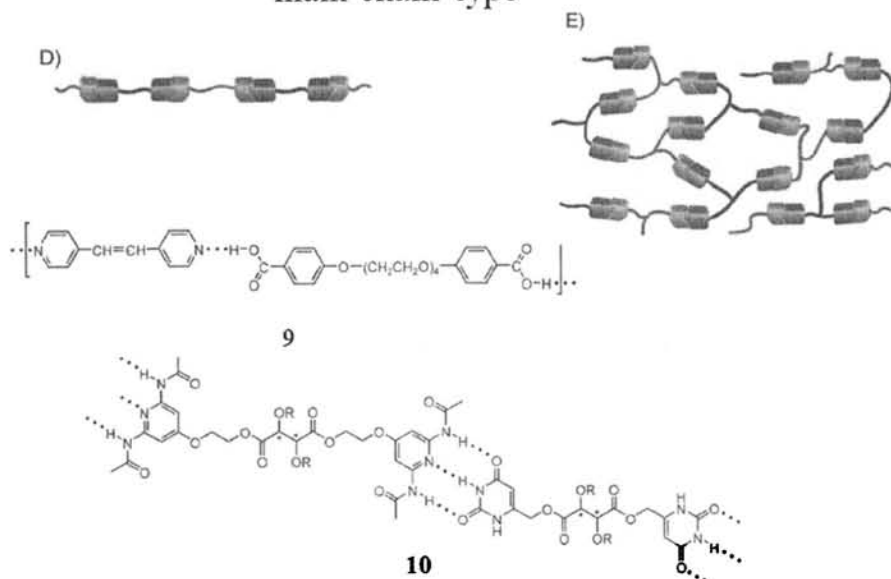


图 1.7 侧链型超分子液晶聚合物，(A)、(B)、(C) 分别指示了侧链型的三种超分子聚合物结构模型^[38]。

main-chain type



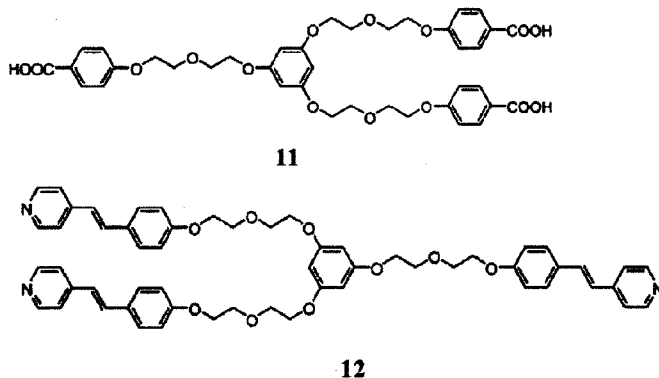


图 1.8 主链型超分子液晶聚合物，(D) 指示了线型结构，(E) 指示了网络结构的形成^[38]。

主链型超分子液晶聚合物不同于侧链型的原始化合物中便存在共价键连接的聚合物结构，其是通过两种小分子量的化合物利用超分子作用力形成聚合物结构。如图 1.8 所示^[38]，主链型液晶聚合物主要存在两种结构模型，即线型聚合物模型 (D) 和网络结构模型 (E)。图中聚合物 9 和 10 分别展现了通过单氢键和三氢键连接形成的线型超分子液晶聚合物，其中化合物 9 在一定的温度范围内可分别构筑向列相 (nematic) 和近晶相 (smetic) 液晶结构^[105]。化合物 11 和 12 通过羧基与吡啶基间的氢键作用将构建网络型超分子聚合物，并进而形成近晶相结构^[108]。值得一提的是，除了上述氢键能诱导形成液晶聚合物以外，离子相互作用、电荷转移作用、卤素键桥等超分子力也常被用于构建超分子液晶聚合物^[109-111]。目前，一些超分子液晶聚合物已在光学和导电材料上获得应用【】。此外，液晶素以刺激响应性出名并因此得到广泛应用，考虑到氢键的形成受环境条件和温度的调控，由氢键型超分子聚合物制备的功能液晶材料将具有更加突出的动态响应特性^[38,112]。

1.3.1.2 树枝状液晶分子

树枝状分子 (dendron 或 dendrimer) 顾名思义是一类具有树枝状结构的高分子，因其在催化、传感、药物缓释、分离、水处理等方面都具有重要的应用价值，近二十年来得到了快速的发展^[113-117]。在目前研究的树枝状高分子中，Frechet 型和 Percec 型树枝分子是两类研究较为系统的芳香族聚醚树枝高分子，其中 Percec 型树枝分子由于在分子的外围引入柔性的脂肪链段，呈现了复杂多级的自组装液晶有序结构，使其在超分子液晶领域备受关注^[118-120]。如图 1.9 所示，Percec 型树枝分子的结构或扇形形状受多种结构单元和因素的控制，通过改变支化重复单元的分子结构、支化核心、以及支化代数等因素都可以获得不同结构的树枝状分子，详见文献^[118]。树枝状分子结构或形状的变化将直接影响其超分子自组装及其液晶结构的形成^[118-123]。

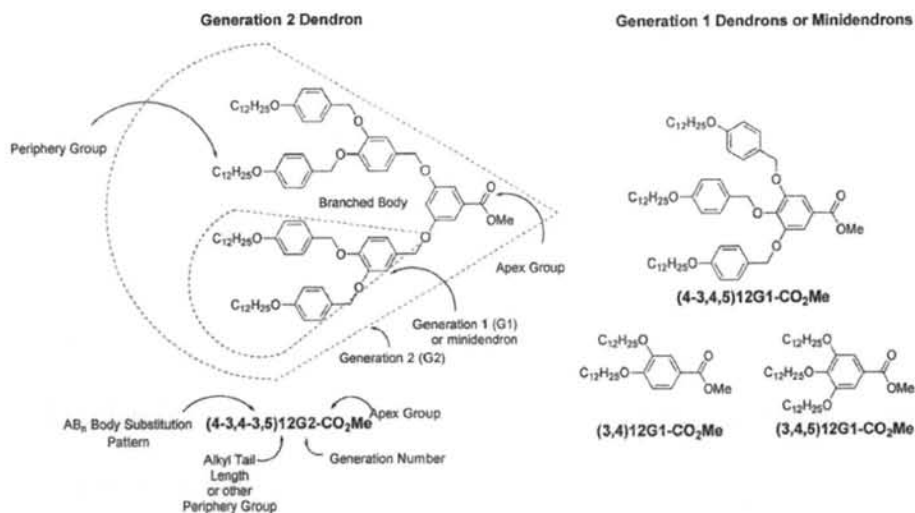
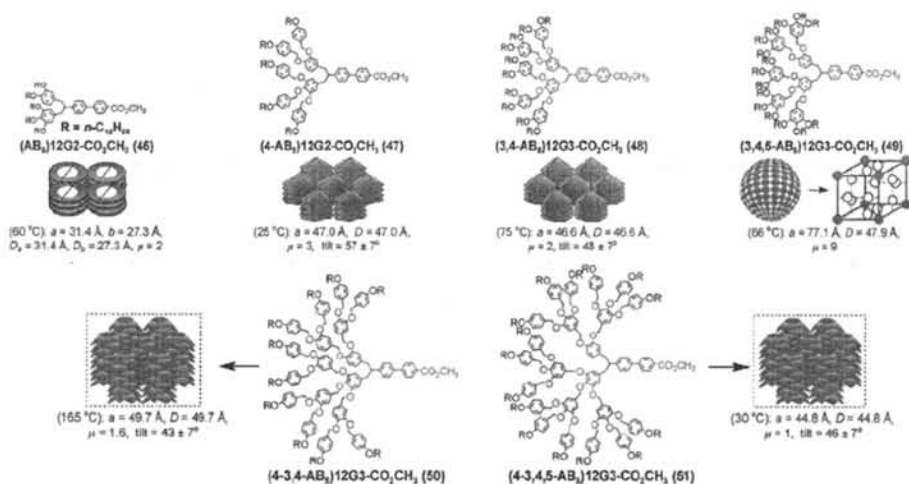
图 1.9 Percec 型树枝状分子的结构及其命名法则^[118]。图 1.10 Percec 型树枝分子结构演化引起的液晶组装结构变化^[123]。

图 1.10 展示了 Percec 型树枝分子结构演化导致的液晶组装结构改变^[123]，从图中可以看到，不同形状结构的树枝分子具有不同的自组装结构，进而引起不同的液晶有序排列。图 1.11 中的模型示意图将更全面地展现树枝分子形状结构演变带来的自组装结构和液晶有序改变，图中不同颜色块代表了树枝分子中不同化学性质的部分，如蓝色代表柔性脂肪链尾巴，红色代表芳香醚部分，绿色则代表了结构可变的分子核心或顶点^[123]。随着树枝分子的扇形角度的增大，片层相、柱状正交相、柱状六方相液晶结构依次出现；当树枝分子外围支化密度较高时，分子呈锥形、半球形、甚至球形结构，进而排列形成具有更高级对

性的液晶有序结构, 见图 1.11。另外, 值得注意的是, 虽然许多树枝分子具有相同的液晶有序结构, 但是它们却有各不相同的超分子组装结构。如柱状六方液晶相中, 圆柱可由扇形分子简单层层堆叠或螺旋堆叠, 堆叠分子层既可垂直于圆柱长轴也可形成一定倾角, 甚至圆柱的中心可形成不同直径的纳米通道, 这些超分子结构特征完全取决于树枝分子的形状结构^[118,123]。已有研究报道, 通过将树枝分子螺旋堆积形成的纳米孔分散在聚合物囊泡上, 可构筑类得到似细胞膜的人造多孔膜结构, 而且形成的多孔膜具有良好的质子传输特性, 可用于研究细胞膜中的主动运输过程^[124]。所以, 如何从分子水平上设计获得具有特殊超分子液晶结构的材料, 将是树枝状分子研究领域的重要课题。

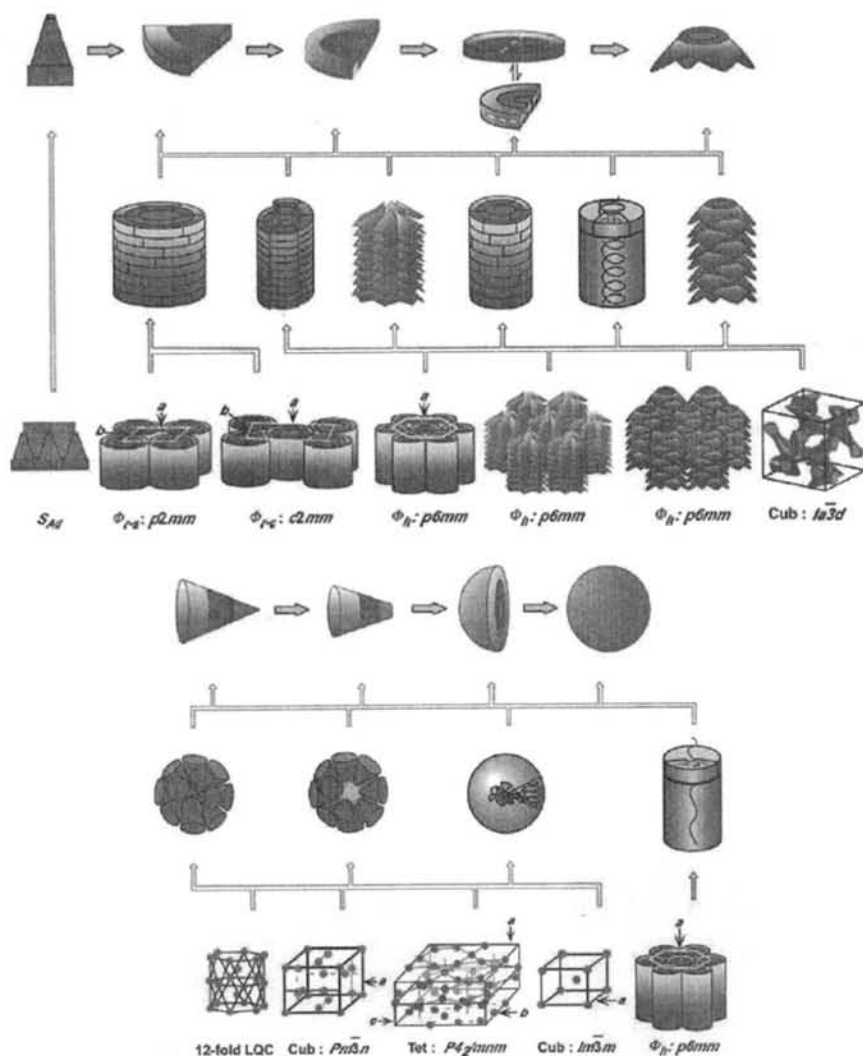
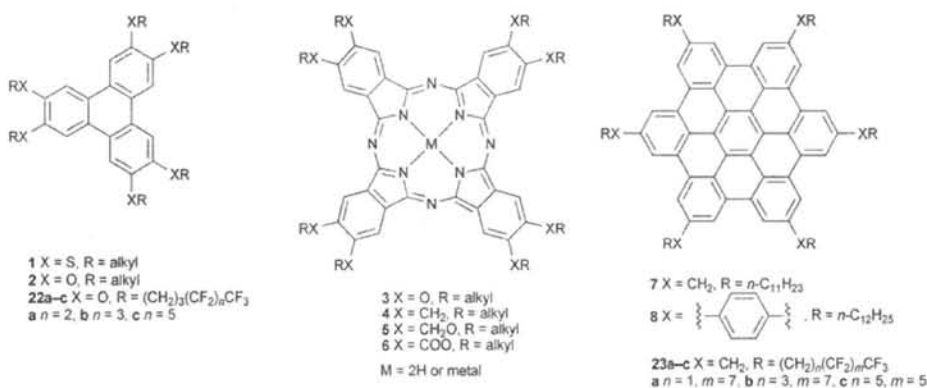
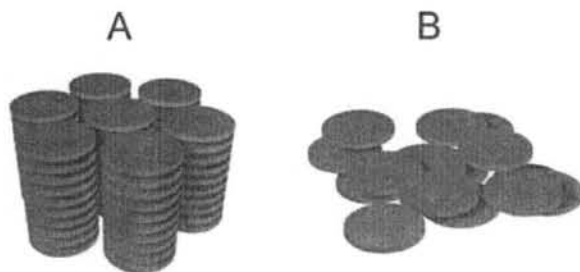


图 1.11 树枝状液晶分子的自组装及其形成的超分子液晶结构回归分析^[123]。

1.3.1.3 盘形液晶分子

盘形分子的液晶由于具有独特的电导和光电导性能,被认为是新一代的有机半导体材料,其在许多光学和电子器件上具有重要的应用价值,如影印机、激光打印机、发光二极管、场效应晶体管、全息数据存储、光伏电池等^[125-129]。图 1.12 呈现了几种具有代表性也是研究较为广泛的盘形液晶分子^[125,130],这些液晶分子的结构特点为较大的盘形核心形成共轭平面作为介晶基元,外围连接柔性链段利于热致液晶相形成。盘形分子形成的液晶相主要有两种,即柱状六方相和向列相,如图 1.13 中 A 和 B 所示^[129],当然这里讨论的盘形液晶分子仅限于具有圆盘形状分子,其他类椭圆形的分子容易形成柱状正交或其他相并不在考虑之列。向列相中盘形分子仅有取向有序而不具备位置有序。而在柱状六方相中盘形分子在一维方向上共轭堆叠同时具有取向和位置有序,使得取向后的液晶材料在一维方向上(圆柱长轴)具有较高的电荷传导效率^[131,125],这也成为了盘形分子的液晶材料得到广泛应用的基础。

图 1.12 几种受到广泛研究的盘形液晶分子结构^[125]。图 1.13 盘形分子两种常见的液晶相结构, (A) 柱状六方相, (B) 向列相^[129]。

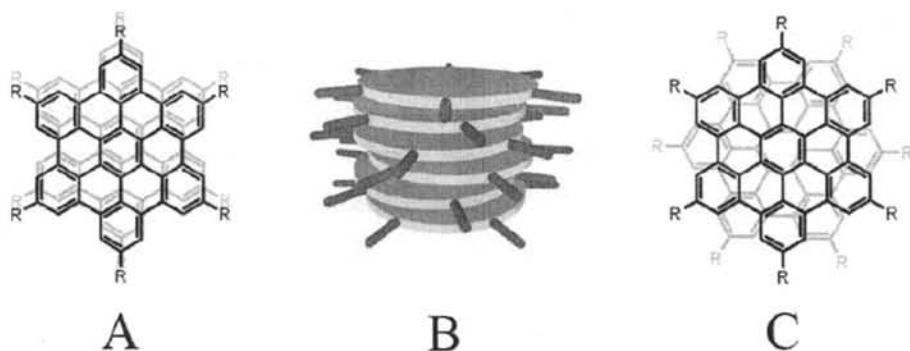


图 1.14 盘形分子柱状堆砌的位移与旋转模式，(A) 横向位移；(B) 横向位移与旋转偏移相结合的分子堆砌模型示意图；(C) 旋转偏移^[129]。

另外，在盘形分子的柱状堆砌结构中，上下两层分子间通常可能包含两种位移模式，即横向位移和旋转偏移。图 1.14A 和 C 分别呈现了横向位移和旋转偏移的堆砌模式^[129]，而 B 则为两种位移模式相结合的模式结构示意图。多数盘形分子都是采取图 1.14B 中的堆砌方式形成柱状结构，这是一种能量有利的优势堆砌方式，不过在不同的盘形液晶体系中，层间横向位移或旋转偏移的程度将由具体的盘形分子结构决定。

1.3.1.4 T 形三元分子的液晶结构

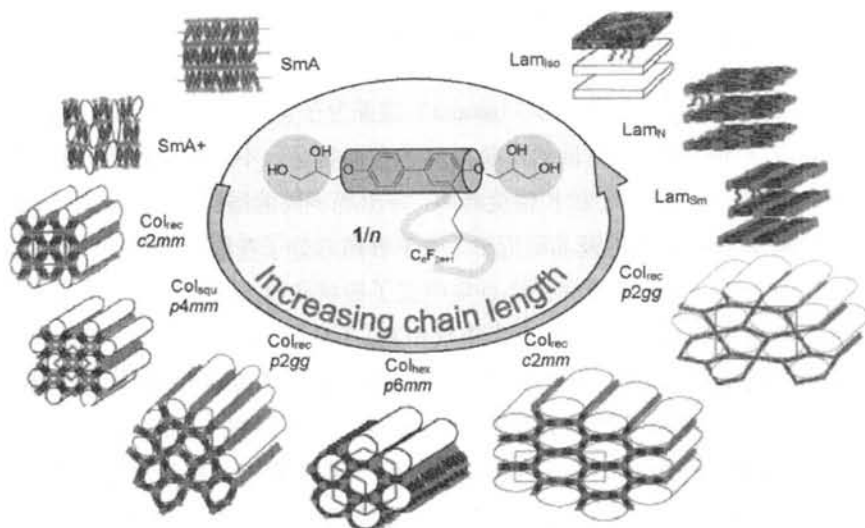


图 1.15 T 形三元分子构建的液晶相示意图，缩写 SmA 表示近晶 A 相；Col_{rec} 表示正交柱状相；Col_{sequ} 表示四方柱状相；Col_{hex} 表示六方柱状相；Lam_{iso} 表示片层相的两个子层内分子排列无序；Lam_N 表示片层相内棒状单元具有取向有序；Lam_{Sm} 表示片层相内棒状单元还有附加的位置有序^[132]。

T 形三元分子是 Tschierske 教授与其合作者共同开发的一类新型液晶分子，这类液晶分子由三种不同化学性质的单元连接而成，化学不相容部分形成相分离结构是这类分子形成液晶结构的主要驱动力，当然独特的分子形状同样影响着液晶相的形成^[133-137]。图 1.15 给出了一类 T 形三元分子的液晶结构发展示意图^[132]，其中 T 形液晶分子的结构为刚性棒两端连接亲水基团，侧面则连接疏水的半氟化脂肪柔性链。如图 1.15 所示，通过增加疏水侧链的长度，各种液晶相结构逐渐形成，从近晶相到柱状正交相、四方相，然后到柱状六方相，最后到片层相结构。另外，注意到含不同的长度侧链的 T 形分子虽然可能具有相同的液晶相对称性，但是它们具有调制的超分子组装结构，或者说具有各不相同的上层构造。T 形三元分子对于研究复杂多级的超分子液晶结构具有重要意义。

1.3.1.5 香蕉形液晶分子

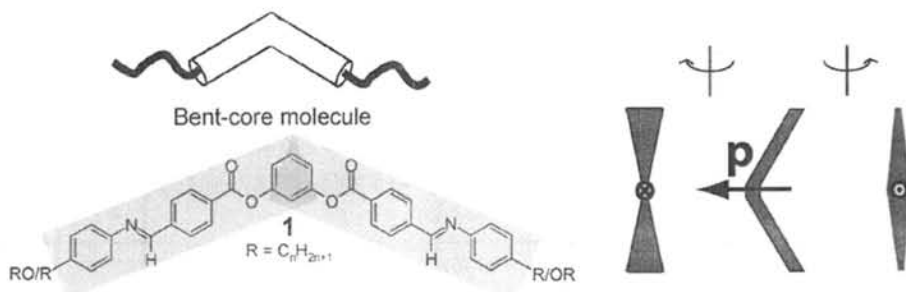


图 1.16 香蕉形液晶分子的结构（左）及其在不同观察角度下的模型结构图（右）^[138,139]。

如图 1.16 所示^[138,139]，香蕉形 (banana) 液晶分子也叫弯曲核 (bent-core) 分子，因其刚性的介晶基元弯曲的形状类似香蕉而得名。不同于直线形的棒状液晶分子，香蕉形分子绕分子的长轴旋转时，将出现不同的结构模型（见图 1.16 右侧的三种模型）。在早期的液晶研究中，由于香蕉形分子在取向有序的液晶结构中不能自由旋转，人们的研究关注点集中在了棒状和盘形液晶分子上，很少涉及香蕉形液晶分子。直到上世纪九十年代中期，Takezoe 教授与其合作者首次在实验上发现图 1.16 中的香蕉形分子形成的热致液晶具有铁电性质^[140,141]，而后进一步的研究发现非手性的香蕉形分子形成了具有手性特征的液晶结构^[142,143]。香蕉形液晶的这两大特性（极性和手性）立即引起了液晶科学家们极大的兴趣，从此香蕉形分子成为了液晶研究领域炙手可热的研究对象^[144-148]。

香蕉形分子自发的极性来源于其弯曲核的形状，而其液晶体系手性的来源可用图 1.17 来解释^[138]。在香蕉形分子形成的近晶相 (smectic phase) 中，存在三个特征方向，即片层的法向，分子极化方向以及分子平面倾斜方向，这三个方向即定义了近晶片层的手性。如图 1.17 所示，固定分子的极轴不动，分子平

面向不同方向倾斜，将产生镜像对称的右手（蓝色）和左手（红色）坐标系，若同时改变分子的极化方向和倾斜方向，手性特征维持不变。

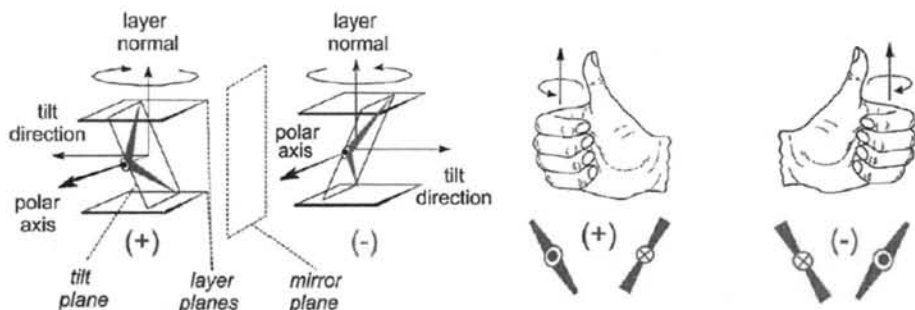


图 1.17 香蕉形分子近晶相中手性的来源，手性特征由片层的法向（layer normal）、分子平面倾斜方向（tilt direction）和分子的极化方向（polar axis）共同决定^[138]。

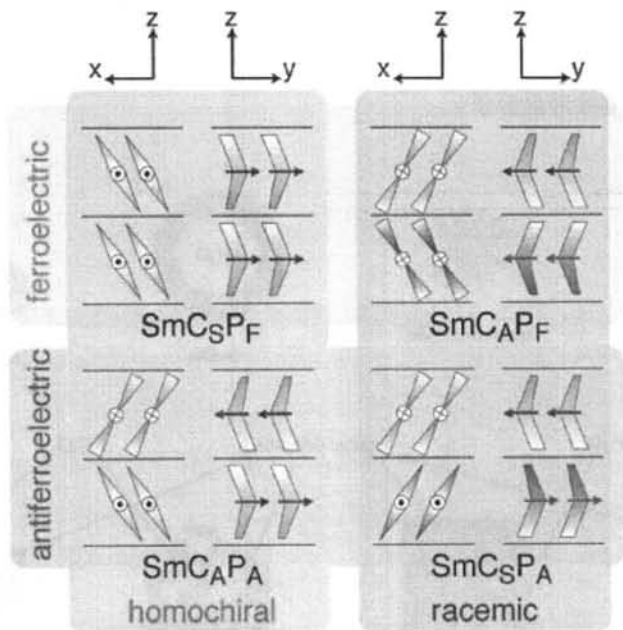


图 1.18 香蕉形分子形成的 B2 液晶相中四种可能的分子排列方式，上面一行指示铁电性质，下面一行指示反铁电性，左边一列指示单一手性，右边一列指示外消旋化^[140]。

图 1.18 展示了在香蕉形分子的 B2 液晶相（倾斜的近晶相）中存在的四种可能分子排列方式^[140,149]，分子层间极化方向的关系决定了液晶的铁电或反铁电性质，而层间手性的关系则决定了单一手性体或外消旋体的形成。香蕉形液晶分子简单的分子结构却形成了复杂多变的超分子结构和液晶性质，这也正是香蕉形液晶的魅力所在。目前，香蕉形液晶的研究正在快速发展之中，各种液晶

相结构和材料性质正逐渐被揭示, 比如香蕉形液晶 B4 相中螺旋缠绕片层结构的发现^[146]。香蕉形液晶独特的极性和手性特征将会开辟一条全新的道路, 允许人们仅由非手性的分子来制备手性和铁电性的液晶材料。随着研究的深入, 香蕉形液晶有望在铁电、热释电、信息存储和非线性光学等方面得到广泛应用^[138]。

1.3.2 溶致液晶研究

溶致液晶通常由两亲性的分子在水中或其他极性或非极性的溶剂中形成。因为两亲性的分子中包含化学性质不同的两个部分, 在溶剂的作用下, 化学性质相似的部分相互聚集形成稳定的相区, 相分离的结构进一步有序排列形成液晶结构。溶致液晶体系由于固有的流动性, 不易形成稳固的形状, 而且溶剂的挥发显著影响着形成的液晶结构, 使其液晶材料的应用受到了很大限制, 这也是导致溶致液晶的研究不如应用性更强的热致液晶那么广泛的主要原因^[150]。不过, 水系的溶致液晶由于生物相关性同样受到了很多的研究关注^[151-155], 因为生物膜就具有片层的溶致液晶结构。

1.3.2.1 传统型溶致液晶分子

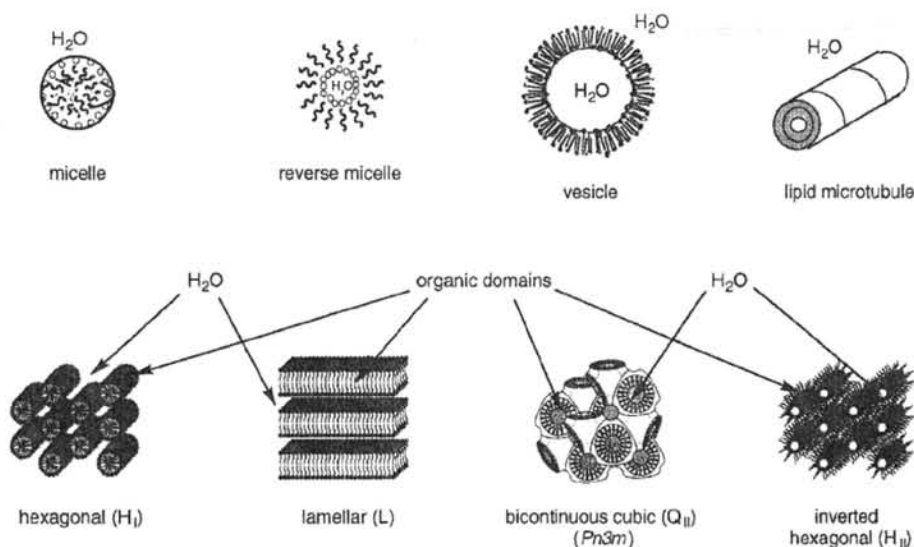


图 1.19 两亲性分子在水中常见的聚集体结构和溶致液晶相结构^[150]。

以最常见的水体系中的溶致液晶为例, 两亲性分子包含化学性质不同的两个部分, 一个是亲水的头部, 另一部分是疏水的尾巴。实际上两亲性分子两亲的特性来源于分子结构中包含极性或相互作用不同的部分, 疏水的部分通常为脂肪链, 是非极性的, 主要通过范德华力相互作用; 亲水的部分通常是带电荷

或极性的，如离子基团，主要通过静电相互作用。两亲性分子在水中自组装，根据不同的分子结构和在水中的浓度可形成不同的聚集体结构和液晶相结构，见图 1.19 中给出的几种常见的溶致结构^[150]，这些结构包括胶束、囊泡、微管等，以及高浓度下的液晶相结构如六方相、片层相、双连续立方相等^[155]。一般来说，两亲性分子在水中形成液晶结构大致可以根据以下两点来预测，一是最密堆积原理，二是亲水部分与疏水部分尽量分离，不过这两点是相互影响和依赖的。目前，人们也发展了一些半定量的方法来预测两亲分子在水中采取何种聚集体结构，如通过计算“临界包装参数”的 Israelachvili 模型^[150]，这些理论模型的发展对于指导我们设计两亲性分子的结构具有重要意义。

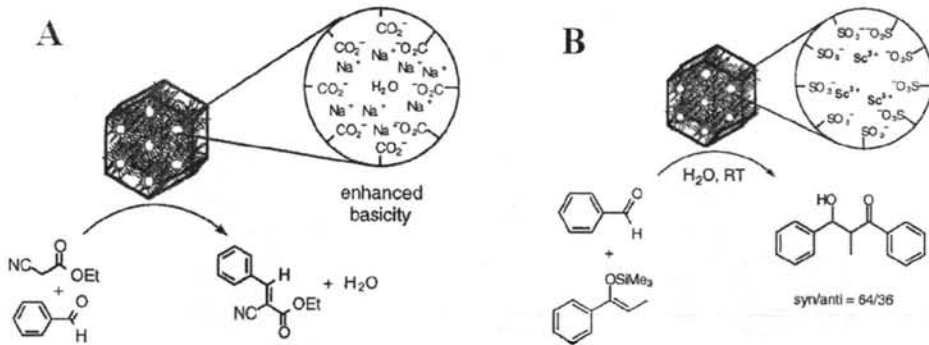


图 1.20 交联的反相六方相中，碱催化的氰基乙酸乙酯与苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应 (A) 和路易斯酸催化的 Mukaiyama 羟醛反应 (B) ^[150,156,157]。

溶致液晶分子可以组装形成多种几何形状的纳米结构，使其在生物相关和非生物相关领域都具有重要的研究意义，比如构筑人造膜结构用于模拟和研究生物细胞膜的性质和功能，制备纳米结构的有机材料用于药物释放、催化、分离、纳米复合材料的模板、控制化学反应过程等方面^[151,154-159]。可是，由于分子的柔性特征，传统的溶致液晶体系存在一些固有的特性，如超分子组装结构具有柔顺性、形成的纳米结构易受样品浓度变化的影响，这些不利因素大大限制了传统溶致液晶材料功能性质的发挥和被更广泛的应用。目前，为了解决溶致液晶材料在应用上存在的这些问题，人们通过在液晶分子中引入可聚合的结构单元，在溶致液晶模板形成后再聚合交联固化，获得了有序排列的纳米结构材料，并被成功用于多相催化反应^[156,157,160,161]。如图 1.20 所示，交联固化后的溶致液晶反相六方相，已被成功应用于碱催化的氰基乙酸乙酯与苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应 (A) 和路易斯酸催化的 Mukaiyama 羟醛反应 (B)，并显示了良好的催化效率^[156,157]。分子排列有序的纳米结构中用于催化反应，对于合成产物在形状尺寸和化学立构上的选择性具有重要意义^[150]。虽然将溶致液晶

相交联固化可以获得稳固的纳米结构，但是这无疑增加了液晶分子设计与合成的难度，而且交联固化过程常会影响纳米结构的规整性甚至破坏原先形成的有序纳米结构^[150,162]。所以，如何简单有效地设计得到更加稳固的组装纳米结构是溶致液晶材料应用迫切需要解决的问题。

1.3.2.2 Chromonic 液晶体系

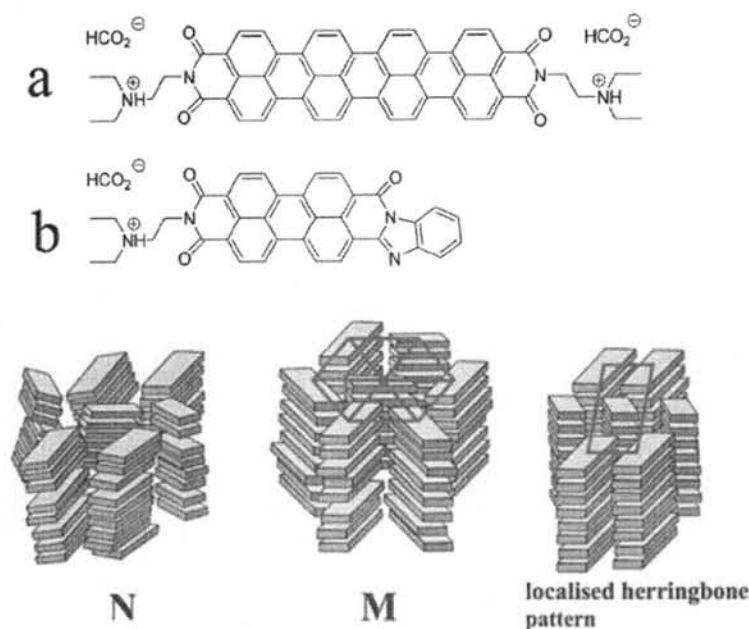


图 1.21 Chromonic 液晶分子示例 (a 和 b) 及两种主要的 Chromonic 液晶相模型示意图, N 相一向列相; M 相一六方排列, 在较低温度和高浓度下形成局域化的人字形排列, 呈现正交对称结构^[164]。

Chromonic 液晶是 John Lydon 等人极力倡导研究的一类新型溶致液晶体系, 其主要由可溶的平板形分子在水中形成^[163]。如图 1.21a 和 b 所示^[164], Chromonic 液晶分子的结构特征为多苯环的芳香族化合物构成平板形的介晶基元, 外围连接离子基团有利分子在水中的溶解性, 这类分子主要分布在药物、核酸以及染料化合物中。Chromonic 液晶与传统两亲化合物的液晶体系从结构到性质都有很大的不同^[165-168], 如 Chromonic 分子不含或仅含很短的柔性链段, 它们在水中通常以面对面的方式堆叠形成方柱结构; 柱状结构在稀溶液中便存在且随浓度升高而增长; Chromonic 液晶中方柱主要排列形成两种相结构, 即 N 相一向列相和 M 相一六方相, 见图 1.21 中的示意图; 与传统两亲分子的聚集受组装体 (胶束、囊泡等) 的尺寸控制不同, Chromonic 分子的聚集是以等键增长的方式进行的, 即柱体上每增加一个分子能量变化几乎是一样的; Chromonic 体

系中不存在临界胶束浓度；热力学的测量结果表明 Chromonic 组装体形成的驱动力主要为焓变而不是熵变。Chromonic 液晶这些完全区别于传统溶致液晶的性质与其独特的刚性平板分子结构是密切相关的。根据 Chromonic 液晶特有的液晶有序结构和它们独特的光学和光电性质，其在各类高技术的光学材料和器件，如偏振片、光学补偿器、捕光设备、微图案材料，以及生物传感和医疗诊断方面具有极其重要的应用价值^[169-173]。可是，从长远发展的角度来看，Chromonic 液晶的研究才刚刚起步，目前仍然存在许多亟需解决的问题，不论是在其有序结构的认识，还是在其独特性质的开发利用上，都急需研究工作者们付出更多的努力^[163,164,172]。

1.4 本论文的设计思想、研究内容和意义

近年来，超分子液晶受到了研究工作者们极大的关注，由于其具有复杂而多级的液晶有序结构，逐渐成为人们设计新颖液晶结构和实现材料理想功能性的有效途径。通过在液晶结构中耦合多种超分子作用力，如氢键、离子相互作用、 π - π 共轭、范德华相互作用等，可从分子水平上实现对超分子液晶结构的多尺度调控，进而构筑得到理想功能特性的新型液晶材料。从分子单元（分子工程）→分子材料（超分子工程）→物理性质→器件，这是多尺度材料设计的基本思想^[42]，超分子液晶体系的研究同样遵循这一主线。所以目前人们设计并合成了一系列不同几何形状和拓扑结构的分子建造单元，如棒状、扇形、锥形、盘状、以及其他奇异形状分子，用来构筑超分子液晶，而基于这些超分子液晶的功能材料也在电子、离子和分子传输、传感、催化、以及生物活性材料等方面显示出良好的应用价值。

目前，超分子液晶的研究主要集中在热致型液晶上，溶致超分子液晶还较少受到人们的关注。究其原因，传统溶致液晶体系中组装结构易受溶剂挥发影响，因为柔性链形成的液晶有序结构分子间相互作用较弱，组装结构的不稳定性极大限制了溶致液晶的应用。所以，如何简单有效地设计得到更加稳固的组装纳米结构是溶致液晶材料应用迫切需要解决的问题。近来，关于 Chromonic 液晶的研究让我们认识到，如果利用全刚性分子来构筑溶致液晶，不仅能获得具有独特性质的溶致液晶相，还会赋予液晶更加稳固的超分子结构，这对于纳米结构材料的应用是极其重要的。可是，目前 Chromonic 液晶的研究并不深入，而且其基本集中在单一形状的平板形液晶分子上，简单的板形结构并不利于高级超分子结构及液晶多重功能的实现。引入多臂分子的结构将使我们在分子水平上能从更多的角度去调控超分子液晶的结构和功能，然而据我们所知，极少

有文献报道将全刚性多臂分子用来构建超分子液晶体系。这是否因为全刚性多臂分子无法形成溶致液晶呢？因为考虑到多臂的刚性分子骨架很难密堆，刚性臂间巨大的空隙如何填充？基于以上分析和考虑，我们对这一未知的领域充满了好奇。

本论文正是在上述背景之下，设计并合成了一系列外围含离子基团的全刚性多臂分子，通过多种结构和性能表征手段，研究了系列刚性多臂分子在水中的溶致超分子液晶行为，具体开展的研究工作和取得结果如下：

- (1) 设计并合成了九种全刚性多臂分子 (P73, P72, P71, P83, P52C, P62C, P72C, P64, P104)，通过变化各臂的长短和在刚性臂的末端引入磺酸基团，使目标合成分子具有不同的几何形状及对称性结构。目标分子中引入酰胺键，有利超分子组装体中氢键的形成和强化聚集体结构。
- (2) 通过 POM, XRD, CD, IR 等研究方法，研究了 C_3 对称和不对称全刚性分子 (P73, P72, P71) 在水中的自组装行为。发现刚性三臂分子在水中以三股螺旋的组装方式形成纳米微管，纳米微管在高浓度下进一步排列形成六方相液晶结构，一定程度的臂末端离子缺陷及浓度变化都不会破坏螺旋微管的组装方式。此外，研究还发现形成的溶致液晶相具有超分子手性对称破缺的性质和各向异性的离子电导率。这些有趣的研究结果不仅表明全刚性三臂分子可以被用于制备低维度离子导电材料及其他功能液晶材料，还预示着我们可以通过非手性的分子出发制备出具有光学活性的液晶材料。
- (3) 以全刚性的香蕉形 P52C 分子为研究对象，通过 XRD, POM, TEM 等研究手段，从置换离子种类、样品分子浓度、离子置换比例等方面，详细研究了 P52C 分子置换离子前后在水中的超分子组装结构。研究发现，一、P52C 分子在水中受浓度控制形成片层周期结构，片层相的长周期随浓度增加而逐渐减小，溶致片层内分子具有反向穿插的排列方式，溶液中的组装结构便有了固态晶体的结构特征，所以干燥过程仅造成分子层间距缩短并不破坏分子组装结构；二、碱金属离子 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) 能诱导 P52C 分子在水中从溶致片层相转变为六方柱状相，六方相中超分子圆柱由分子团簇螺旋堆叠而成，直径约为 8 nm；三、以 K 离子诱导形成六方相为例，发现 P52C 样品的相转变受加入 K 离子的浓度控制，0.4 的 $K^+/P52C$ 摩尔比便能诱导形成长程有序的六方相，2.0 以上的摩尔比又会破坏六方相的长程有序结构。全刚性 P52C 分子独特的超分子组装行为不仅极大丰富了香蕉形液晶领域的研究，其对反离子的刺激响应性也有望在离子检测等方面得到应用。
- (4) 研究了 P62C、P72C、P83、P64 及 P104 分子在水中的溶致液晶结构。通过总结所有全刚性多臂分子的研究结果，讨论了疏水臂长、分子形状、离子

变化对液晶结构的影响,发现刚性多臂分子的形状基本决定了它们的液晶组装结构;反离子同样具有调控超分子液晶结构的作用;刚性分子较大的疏水骨架或较长的疏水臂有利于液晶超分子结构的稳定。多臂刚性分子作为新型溶致液晶的分子建造单元不仅能极大丰富水体系中的超分子组装研究,而且它们的溶致液晶表现出独特的性质和功能,使其有望成为新一类的溶致液晶材料,并在光电器件、离子传输、生物传感等方面得到应用。

参考文献

- [1] Harmata M. 2008. *Strategies and Tactics in Organic Synthesis* [M], Elsevier Inc.
- [2] Steed JW, Turner DR, Wallace KJ. 2007. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry* [M], Wiley-VCH.
- [3] Lehn JM. 1995. *Supramolecular chemistry-concepts and perspectives* [M], Wiley-VCH.
- [4] Lehn JM 著. 1995. *超分子化学:概念和展望* [M], 沈兴海等译.北京: 北京大学出版社.
- [5] Lehn JM. 1988. *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices* [J]. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 27: 89-112.
- [6] Lehn JM. 1993. *Supramolecular Chemistry* [J]. *Science*, 260: 1762-1763.
- [7] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/lehn-lecture.html
- [8] Nguyen SBT, Gin DL, Hupp JT, et al. 2001. *Supramolecular chemistry: Functional structures on the mesoscale* [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98: 11849-11850.
- [9] 晏华.2000. *超分子液晶*[M].北京: 科学出版社.
- [10] Kato T. 1997. *Supramolecular liquid crystal polymers. Formation of molecular self-organized structures and their functionalization* [J]. *Kobunshi Ronbunshu*, 54: 855-862.
- [11] Ungar G, Liu YS, Zeng XB, et al. 2003. *Giant supramolecular liquid crystal lattice* [J]. *Science*, 299: 1208-1211.
- [12] Ciferri A. 1997. *The assembling power of the supramolecular liquid crystal* [J]. *Trends in Polymer Science*, 5: 142-146.
- [13] Herzer N, Guneyusu H, Davies DJD, et al. 2012. *Printable Optical Sensors Based on H-Bonded Supramolecular Cholesteric Liquid Crystal Networks* [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 134: 7608-7611.
- [14] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, et al. 2009. *Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals* [J]. *Chem. Commun.*: 7560-7562.
- [15] Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. 2006. *Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials* [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 38-68.
- [16] Wöhler F. 1828. *Poggendorfs Ann. Physik*, 12: 253.
- [17] Wolf KL, Frahm H, Harms H. 1937. *The regulation state of molecules in liquids* [J]. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie*, 36: 237-287.
- [18] Wolf KL, Dunken H, Merkel K. 1940. *On supermolecule formation.* [J]. *Zeitschrift Fur*

- Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie, 46: 287-312.
- [19] Wolf KL, Wolff R. 1949. Ubermolekeln [J]. *Angew. Chem.*, 61: 191-201.
- [20] Pressman BC. 1965. Induced Active Transport of Ions in Mitochondria [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 53: 1076-&.
- [21] Pressman BC, Harris EJ, Jagger WS, et al. 1967. Antibiotic-Mediated Transport of Alkali Ions across Lipid Barriers [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 58: 1949-&.
- [22] Pedersen CJ. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 7017-&.
- [23] Pedersen CJ. 1988. The Discovery of Crown Ethers [J]. *Science*, 241: 536-540.
- [24] Dietrich B, Lehn JM, Sauvage JP. 1969. Diazapolyoxamacrocycles and Macrobicycles [J]. *Tetrahedron Lett.*: 2885-&.
- [25] Dietrich B, Lehn JM, Sauvage JP, et al. 1973. Cryptates .10. Synthesis and Physical Properties of Diazapolyoxamacrobicyclic Systems [J]. *Tetrahedron*, 29: 1629-1645.
- [26] Dietrich B, Lehn JM, Sauvage JP. 1973. Cryptates - Control over Bivalent/Monovalent Cation Selectivity [J]. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*: 15-16.
- [27] Lehn JM. 1978. Cryptates - Inclusion Complexes of Macropolycyclic Receptor Molecules [J]. *Pure Appl. Chem.*, 50: 871-892.
- [28] Cram DJ, Cram JM. 1974. Host-Guest Chemistry [J]. *Science*, 183: 803-809.
- [29] Cram DJ, Cram JM. 1978. Design of Complexes between Synthetic Hosts and Organic Guests [J]. *Acc. Chem. Res.*, 11: 8-14.
- [30] Lehn JM, Simon J, Wagner J. 1973. Molecular Receptors .1. Mesomolecules - Polyaza-Polyoxa Macropolycyclic Systems [J]. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 12: 578-579.
- [31] Cram DJ, Helgeson RC, Koga K, et al. 1978. Host-Guest Complexation .9. Macrocyclic Polyethers and Sulfides Shaped by One Rigid Dinaphthyl Unit and Attached Arms - Synthesis and Survey of Complexing Abilities [J]. *J. Org. Chem.*, 43: 2758-2772.
- [32] Shimizu KD. 2010. Supramolecular Chemistry Reading Polymer Codes [J]. *Nature Chemistry*, 2: 612-613.
- [33] Reinhoudt DN, Crego-Calama M. 2002. Synthesis beyond the molecule [J]. *Science*, 295: 2403-2407.
- [34] Hoeben FJM, Jonkheijm P, Meijer EW, et al. 2005. About supramolecular assemblies of pi-conjugated systems [J]. *Chem. Rev.*, 105: 1491-1546.
- [35] Leininger S, Olenyuk B, Stang PJ. 2000. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures

- mediated by transition metals [J]. *Chem. Rev.*, 100: 853-907.
- [36] Zhang J, Liu HJ, Yuan Y, et al. 2013. Thermo-, pH-, and Light-Responsive Supramolecular Complexes Based on a Thermoresponsive Hyperbranched Polymer [J]. *ACS Macro Letters*, 2: 67-71.
- [37] Lehn JM. 2007. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 151-160.
- [38] Kato T. 2002. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures [J]. *Science*, 295: 2414-2418.
- [39] Li Z, Ma J, Lee NS, et al. 2011. Dynamic Cylindrical Assembly of Triblock Copolymers by a Hierarchical Process of Covalent and Supramolecular Interactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 1228-1231.
- [40] Huc I, Lehn JM. 1997. Virtual combinatorial libraries: Dynamic generation of molecular and supramolecular diversity by self-assembly [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 94: 2106-2110.
- [41] Lehn JM. 2012. Constitutional Dynamic Chemistry: Bridge from Supramolecular Chemistry to Adaptive Chemistry [J]. *Constitutional Dynamic Chemistry*, 322: 1-32.
- [42] Simon J, Bassoul P. 2000. *Design of Molecular Materials-Supramolecular Engineering* [M], John Wiley & Sons, Ltd.
- [43] Steed JW, Atwood JL. 2000. *Supramolecular Chemistry* [M]. John Wiley & Sons, Ltd.
- [44] Eid C, Knobler CB, Gronbeck DA, et al. 1994. Host-Guest Complexation .68. Binding-Properties of 2 New Hemiacerands Whose Hemiacerplexes Undergo Chemical-Reactions without Guest Release [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 8506-8515.
- [45] De Greef TFA, Smulders MMJ, Wolfs M, et al. 2009. Supramolecular Polymerization [J]. *Chem. Rev.*, 109: 5687-5754.
- [46] Kulkarni C, Balasubramanian S, George SJ. 2013. What Molecular Features Govern the Mechanism of Supramolecular Polymerization? [J]. *Chemphyschem*, 14: 661-673.
- [47] Haino T, Fujii T, Watanabe A, et al. 2009. Supramolecular polymer formed by reversible self-assembly of tetrakisporphyrin [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106: 10477-10481.
- [48] Mayoral MJ, Rest C, Stepanenko V, et al. 2013. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd center dot center dot center dot Pd Interactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 135: 2148-2151.
- [49] Haino T, Watanabe A, Hirao T, et al. 2012. Supramolecular Polymerization Triggered by Molecular Recognition between Bisporphyrin and Trinitrofluorenone [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51: 1473-1476.

- [50] Zeng FW, Zimmerman SC, Kolotuchin SV, et al. 2002. Supramolecular polymer chemistry: design, synthesis, characterization, and kinetics, thermodynamics, and fidelity of formation of self-assembled dendrimers [J]. *Tetrahedron*, 58: 825-843.
- [51] Lehn JM. 2002. Supramolecular polymer chemistry- scope and perspectives [J]. *Polym. Int.*, 51: 825-839.
- [52] Aida T, Meijer EW, Stupp SI. 2012. Functional Supramolecular Polymers [J]. *Science*, 335: 813-817.
- [53] Soldatov DV. 2004. Soft supramolecular materials [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 48: 3-9.
- [54] Holman KT, Pivovar AM, Swift JA, et al. 2001. Metric engineering of soft molecular host frameworks [J]. *Acc. Chem. Res.*, 34: 107-118.
- [55] Goldberg I. 2000. Metalloporphyrin molecular sieves [J]. *Chem. Eur. J.*, 6: 3863-3870.
- [56] Soldatov DV, Ripmeester JA. 2001. Modified metal dibenzoylmethanates and their clathrates part III - Novel 4-vinylpyridine-extended metal-dibenzoylmethanate host frameworks: Structure, polymorphism, and inclusion properties [J]. *Chem. Eur. J.*, 7: 2979-2994.
- [57] Soldatov DV, Enright GD, Ripmeester JA. 2002. Inclusion ability of 4-phenylpyridine-extended nickel(II) dibenzoylmethanate, a new metal-complex host [J]. *Chem. Mater.*, 14: 348-356.
- [58] Lehn JM. 2002. Toward self-organization and complex matter [J]. *Science*, 295: 2400-2403.
- [59] Kramer R, Lehn JM, Marquisrigault A. 1993. Self-Recognition in Helicate Self-Assembly - Spontaneous Formation of Helical Metal-Complexes from Mixtures of Ligands and Metal-Ions [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 90: 5394-5398.
- [60] Kramer R, Lehn JM, Decian A, et al. 1993. Self-Assembly, Structure, and Spontaneous Resolution of a Trinuclear Triple-Helix from an Oligobipyridine Ligand and Ni(II) Ions [J]. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 32: 703-706.
- [61] van Gorp JJ, Vekemans JAJM, Meijer EW. 2002. C-3-symmetrical supramolecular architectures: Fibers and organic gels from discotic trisamides and trisureas [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 14759-14769.
- [62] Dash BP, Satapathy R, Gaillard ER, et al. 2010. Synthesis and Properties of Carborane-Appended C-3-Symmetrical Extended pi Systems [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 6578-6587.
- [63] Stals PJM, Everts JC, de Bruijn R, et al. 2010. Dynamic Supramolecular Polymers Based on Benzene-1,3,5-tricarboxamides: The Influence of Amide Connectivity on Aggregate

- Stability and Amplification of Chirality [J]. *Chem. Eur. J.*, 16: 810-821.
- [64] Garcia F, Viruela PM, Matesanz E, et al. 2011. Cooperative Supramolecular Polymerization and Amplification of Chirality in C-3-Symmetrical OPE-Based Trisamides [J]. *Chem. Eur. J.*, 17: 7755-7759.
- [65] Argouarch G, Veillard R, Roisnel T, et al. 2012. Triaryl-1,3,5-triazinane-2,4,6-triones (Isocyanurates) Peripherally Functionalized by Donor Groups: Synthesis and Study of Their Linear and Nonlinear Optical Properties [J]. *Chem. Eur. J.*, 18: 11811-11827.
- [66] Lai LL, Hsu SJ, Hsu HC, et al. 2012. Formation of Columnar Liquid Crystals on the Basis of Unconventional Triazine-Based Dendrimers by the C3-Symmetric Approach [J]. *Chem. Eur. J.*, 18: 6542-6547.
- [67] Goldmann D, Janietz D, Schmidt C, et al. 2000. Induction of lamellar mesomorphic structures in columnar-phase-forming 1,3,5-triazines through charge-transfer interactions with electron acceptors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39: 1851-+.
- [68] Palmans ARA, Meijer EW. 2007. Amplification of chirality in dynamic supramolecular aggregates [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 8948-8968.
- [69] Brunsveld L, Schenning APHJ, Broeren MAC, et al. 2000. Chiral amplification in columns of self-assembled N,N'-N-tris((S)-3,7-dimethyloctyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide in dilute solution [J]. *Chem. Lett.*: 292-293.
- [70] Smulders MMJ, Schenning APHJ, Meijer EW. 2008. Insight into the mechanisms of cooperative self-assembly: The "sergeants-and-soldiers" principle of chiral and achiral C-3-symmetrical discotic triamides [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 606-611.
- [71] Wilson AJ, Masuda M, Sijbesma RP, et al. 2005. Chiral amplification in the transcription of supramolecular helicity into a polymer backbone [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44: 2275-2279.
- [72] Wilson AJ, van Gestel J, Sijbesma RP, et al. 2006. Amplification of chirality in benzene tricarboxamide helical supramolecular polymers [J]. *Chem. Commun.*: 4404-4406.
- [73] Sasaki A, Ishibashi T. 1978. Liquid-Crystal Electrothermo-Optic Effects and Application to Display [J]. *Ferroelectrics*, 19: 168-168.
- [74] Jamal SH, Kelly JR, West JL. 1995. Novel Technique for Achieving Dual-Domain Alignment in Twisted Nematic Liquid-Crystal Display and Its Application [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 34: L1368-L1371.
- [75] Nakamura T, Ueno T, Tani C. 1989. Application of Side-Chain Type Liquid-Crystal Polymer for Display and Recording Devices [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 169: 167-192.

- [76] Lub J, Broer DJ, Wegh RT, et al. 2005. Formation of optical films by photo-polymerisation of liquid crystalline acrylates and application of these films in liquid crystal display technology [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 429: 77-+.
- [77] Yang DK. 2008. Review of operating principle and performance of polarizer-free reflective liquid-crystal displays [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 16: 117-124.
- [78] Service RF. 2001. Technology - Liquid crystal displays rub out the rub [J]. *Science*, 292: 825-826.
- [79] Blinov LM. 2011. *Structure and Properties of Liquid Crystals* [M], Springer.
- [80] Gin DL, Gu WQ, Pindzola BA, et al. 2001. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 34: 973-980.
- [81] Tschierske C. 2001. Micro-segregation, molecular shape and molecular topology partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies [J]. *J. Mater. Chem.*, 11: 2647-2671.
- [82] Tschierske C. 2007. Liquid crystal engineering - new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1930-1970.
- [83] Vorflusev V, Kumar S. 1999. Phase-separated composite films for liquid crystal displays [J]. *Science*, 283: 1903-1905.
- [84] Mehl GH. 2005. Quasi-periodic organization in soft self-assembling [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44: 672-673.
- [85] Stupp SI, Braun PV. 1997. Molecular manipulation of microstructures: Biomaterials, ceramics, and semiconductors [J]. *Science*, 277: 1242-1248.
- [86] Goodby JW, Mehl GH, Saez IM, et al. 1998. Liquid crystals with restricted molecular topologies: Supermolecules and supramolecular assemblies [J]. *Chem. Commun.*: 2057-2070.
- [87] Radler JO, Koltover I, Salditt T, et al. 1997. Structure of DNA-cationic liposome complexes: DNA intercalation in multilamellar membranes in distinct interhelical packing regimes [J]. *Science*, 275: 810-814.
- [88] Koltover I, Salditt T, Radler JO, et al. 1998. An inverted hexagonal phase of cationic liposome-DNA complexes related to DNA release and delivery [J]. *Science*, 281: 78-81.
- [89] Goodby JW. 1998. Liquid crystals and life [J]. *Liq. Cryst.*, 24: 25-38.
- [90] Ciferri A. 1995. Assembling Nano and Macrostructures and the Supramolecular Liquid-Crystal [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 20: 1081-1120.
- [91] Stewart D, Imrie CT. 1997. Toward supramolecular side-chain liquid crystal polymers .5.

- The template receptor approach [J]. *Macromolecules*, 30: 877-884.
- [92] Sergeyev S, Pisula W, Geerts YH. 2007. Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1902-1929.
- [93] Prehm M, Liu F, Zeng XB, et al. 2011. Axial-Bundle Phases - New Modes of 2D, 3D, and Helical Columnar Self-Assembly in Liquid Crystalline Phases of Bolaamphiphiles with Swallow Tail Lateral Chains [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 4906-4916.
- [94] Garcia-Frutos EM, Omenat A, Barbera J, et al. 2011. Highly ordered pi-extended discotic liquid-crystalline triindoles [J]. *J. Mater. Chem.*, 21: 6831-6836.
- [95] Rosen BM, Peterca M, Huang CH, et al. 2010. Deconstruction as a Strategy for the Design of Libraries of Self-Assembling Dendrons [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 7002-7005.
- [96] Beginn U. 2003. Thermotropic columnar mesophases from N-H center dot center dot center dot O, and N center dot center dot center dot H-O hydrogen bond supramolecular mesogenes [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1049-1105.
- [97] Zeng XB, Ungar G, Liu YS, et al. 2004. Supramolecular dendritic liquid quasicrystals [J]. *Nature*, 428: 157-160.
- [98] Hudson SD, Jung HT, Percec V, et al. 1997. Direct visualization of individual cylindrical and spherical supramolecular dendrimers [J]. *Science*, 278: 449-452.
- [99] Kato T, Yasuda T, Kamikawa Y, et al. 2009. Self-assembly of functional columnar liquid crystals [J]. *Chem. Commun.*: 729-739.
- [100] Kato T, Frechet JMJ. 1989. New Approach to Mesophase Stabilization through Hydrogen-Bonding Molecular-Interactions in Binary-Mixtures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 8533-8534.
- [101] Kato T, Frechet JMJ. 1989. Stabilization of a Liquid-Crystalline Phase through Noncovalent Interaction with a Polymer Side-Chain [J]. *Macromolecules*, 22: 3818-3819.
- [102] Ishii K, Kotera M, Sakamoto M. 1994. Photoreactions of Alpha,Beta-Unsaturated Gamma,Delta-Epoxy Nitriles with Amines - the Novel Photoadditions of Tertiary-Amines to the Alpha-Position of the Nitriles [J]. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*: 2465-2466.
- [103] Kato T, Kihara H, Uryu T, et al. 1992. Molecular Self-Assembly of Liquid-Crystalline Side-Chain Polymers through Intermolecular Hydrogen-Bonding - Polymeric Complexes Built from a Polyacrylate and Stilbazoles [J]. *Macromolecules*, 25: 6836-6841.
- [104] Bazuin CG, Brandys FA. 1992. Novel Liquid-Crystalline Polymeric Materials Via Noncovalent Grafting [J]. *Chem. Mater.*, 4: 970-972.
- [105] Alexander C, Jariwala CP, Lee CM, et al. 1994. Self-Assembly of Main-Chain

- Liquid-Crystalline Polymers Via Heteromeric Hydrogen-Bonding [J]. *Macromolecular Symposia*, 77: 283-294.
- [106] Ruokolainen J, Tanner J, Ikkala O, et al. 1998. Direct imaging of self-organized Comb copolymer-like systems obtained by hydrogen bonding: Poly (4-vinylpyridine) -4-nonadecylphenol [J]. *Macromolecules*, 31: 3532-3536.
- [107] Kato T, Nakano M, Moteki T, et al. 1995. Supramolecular liquid-crystalline side-chain polymers built through a molecular recognition process by double hydrogen bonds [J]. *Macromolecules*, 28: 8875-8876.
- [108] Kihara H, Kato T, Uryu T, et al. 1996. Supramolecular liquid-crystalline networks built by self-assembly of multifunctional hydrogen-bonding molecules [J]. *Chem. Mater.*, 8: 961-968.
- [109] Ohtake T, Kanie K, Yoshizawa M, et al. 2001. Self-organized ion-conductive liquid crystals: Lithium salt complexes of mesogenic dimer molecules exhibiting smectic A phases [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 364: 589-596.
- [110] Suarez M, Lehn JM, Zimmerman SC, et al. 1998. Supramolecular liquid crystals. Self-assembly of a trimeric supramolecular disk and its self-organization into a columnar discotic mesophase [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 9526-9532.
- [111] Kamikawa Y, Nishii M, Kato T. 2004. Self-assembly of folic acid derivatives: Induction of supramolecular chirality by hierarchical chiral structures [J]. *Chem. Eur. J.*, 10: 5942-5951.
- [112] Brunsveld L, Folmer BJB, Meijer EW, et al. 2001. Supramolecular polymers [J]. *Chem. Rev.*, 101: 4071-4097.
- [113] Bradley D. 1995. Chemistry - Dendrimers Display Liquid-Crystal Talents [J]. *Science*, 270: 1924-1924.
- [114] Tomalia DA, Frechet JMJ. 2002. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective [J]. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 40: 2719-2728.
- [115] Frechet JMJ. 2002. Dendrimers and supramolecular chemistry [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99: 4782-4787.
- [116] Diederich F, Felber B. 2002. Supramolecular chemistry of dendrimers with functional cores [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99: 4778-4781.
- [117] Astruc D, Boisselier E, Ornelas C. 2010. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine [J]. *Chem Rev*, 110: 1857-1959.
- [118] Rosen BM, Wilson CJ, Wilson DA, et al. 2009. Dendron-mediated self-assembly,

- disassembly, and self-organization of complex systems [J]. *Chem Rev*, 109: 6275-6540.
- [119] Percec V, Peterca M, Sienkowska MJ, et al. 2006. Synthesis and retrostructural analysis of libraries of AB₃ and constitutional isomeric AB₂ phenylpropyl ether-based supramolecular dendrimers [J]. *J Am Chem Soc*, 128: 3324-3334.
- [120] Percec V, Imam MR, Peterca M, et al. 2009. Self-assembly of dendritic crowns into chiral supramolecular spheres [J]. *J Am Chem Soc*, 131: 1294-1304.
- [121] Rudick JG, Percec V. 2008. Induced helical backbone conformations of self-organizable dendronized polymers [J]. *Acc Chem Res*, 41: 1641-1652.
- [122] Percec V, Dulcey AE, Peterca M, et al. 2005. Programming the internal structure and stability of helical pores self-assembled from dendritic dipeptides via the protective groups of the peptide [J]. *J Am Chem Soc*, 127: 17902-17909.
- [123] Percec V, Won BC, Peterca M, et al. 2007. Expanding the structural diversity of self-assembling dendrons and supramolecular dendrimers via complex building blocks [J]. *J Am Chem Soc*, 129: 11265-11278.
- [124] Kim AJ, Kaucher MS, Davis KP, et al. 2009. Proton Transport from Dendritic Helical-Pore-Incorporated Polymersomes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 19: 2930-2936.
- [125] Sergeyev S, Pisula W, Geerts YH. 2007. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors [J]. *Chem Soc Rev*, 36: 1902-1929.
- [126] Pisula W, Feng X, Mullen K. 2010. Tuning the columnar organization of discotic polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Adv Mater*, 22: 3634-3649.
- [127] Kastler M, Pisula W, Laquai F, et al. 2006. Organization of charge-carrier pathways for organic electronics [J]. *Adv. Mater.*, 18: 2255-+.
- [128] Adam D, Schuhmacher P, Simmerer J, et al. 1994. Fast Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid-Crystal [J]. *Nature*, 371: 141-143.
- [129] Marcel Kastler. 2006. Discotic Materials for Organic Electronics [D].
- [130] Pisula W, Kastler M, Wasserfallen D, et al. 2004. Exceptionally long-range self-assembly of hexa-peri-hexabenzocoronene with dove-tailed alkyl substituents [J]. *J Am Chem Soc*, 126: 8074-8075.
- [131] Laschat S, Baro A, Steinke N, et al. 2007. Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic electronics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 4832-4887.
- [132] Chen B, Baumeister U, Pelzl G, et al. 2005. Carbohydrate rod conjugates: ternary rod-coil molecules forming complex liquid crystal structures [J]. *J Am Chem Soc*, 127: 16578-16591.
- [133] Prehm M, Liu F, Zeng X, et al. 2011. Axial-bundle phases--new modes of 2D, 3D, and

- helical columnar self-assembly in liquid crystalline phases of bolaamphiphiles with swallow tail lateral chains [J]. *J Am Chem Soc*, 133: 4906-4916.
- [134] Chen B, Zeng XB, Baumeister U, et al. 2004. Liquid crystals with complex superstructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 4621-4625.
- [135] Cheng X, Prehm M, Das MK, et al. 2003. Calamitic bolaamphiphiles with (semi)perfluorinated lateral chains: polyphilic block molecules with new liquid crystalline phase structures [J]. *J Am Chem Soc*, 125: 10977-10996.
- [136] Liu F, Prehm M, Zeng X, et al. 2011. Two- and three-dimensional liquid-crystal phases from axial bundles of rodlike polyphiles: segmented cylinders, crossed columns, and ribbons between sheets [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 50: 10599-10602.
- [137] Tschierske C. 2007. Liquid crystal engineering--new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering [J]. *Chem Soc Rev*, 36: 1930-1970.
- [138] Reddy RA, Tschierske C. 2006. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems [J]. *J. Mater. Chem.*, 16: 907-961.
- [139] Ortega J, Folcia CL, Etxebarria J, et al. 2011. Electric-field-induced phase transitions in bent-core mesogens determined by x-ray diffraction [J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 84: 021707.
- [140] Takezoe H, Takanishi Y. 2006. Bent-core liquid crystals: Their mysterious and attractive world [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 45: 597-625.
- [141] Niori T, Sekine T, Watanabe J, et al. 1996. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules [J]. *J. Mater. Chem.*, 6: 1231-1233.
- [142] Link DR, Natale G, Shao R, et al. 1997. Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules [J]. *Science*, 278: 1924-1927.
- [143] Sekine T, Niori T, Sone M, et al. 1997. Origin of helix in achiral banana-shaped molecular systems [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 36: 6455-6463.
- [144] Pratibha R, Madhusudana NV, Sadashiva BK. 2000. An orientational transition of bent-core molecules in an anisotropic matrix [J]. *Science*, 288: 2184-2187.
- [145] Acharya BR, Primak A, Kumar S. 2004. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens [J]. *Phys Rev Lett*, 92: 145506.
- [146] Hough LE, Jung HT, Krueker D, et al. 2009. Helical nanofilament phases [J]. *Science*, 325:

- 456-460.
- [147] Amabilino DB. 2009. How Deformation Can Lend a Hand to Molecular Ordering [J]. *Science*, 325: 402-403.
- [148] Reddy RA, Zhu C, Shao R, et al. 2011. Spontaneous ferroelectric order in a bent-core smectic liquid crystal of fluid orthorhombic layers [J]. *Science*, 332: 72-77.
- [149] Zhang YQ, Baumeister U, Tschierske C, et al. 2010. Achiral Bent-Core Molecules with a Series of Linear or Branched Carbosilane Termini: Dark Conglomerate Phases, Supramolecular Chirality and Macroscopic Polar Order [J]. *Chem. Mater.*, 22: 2869-2884.
- [150] Gin DL, Gu W, Pindzola BA, et al. 2001. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications [J]. *Acc Chem Res*, 34: 973-980.
- [151] Guo C, Wang J, Cao F, et al. 2010. Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery [J]. *Drug Discov Today*, 15: 1032-1040.
- [152] Penalzoa DP, Jr., Hori K, Shundo A, et al. 2012. Spatial heterogeneity in a lyotropic liquid crystal with hexagonal phase [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 14: 5247-5250.
- [153] Iwashita Y, Tanaka H. 2006. Self-organization in phase separation of a lyotropic liquid crystal into cellular, network and droplet morphologies [J]. *Nat Mater*, 5: 147-152.
- [154] Zhou M, Nemade PR, Lu X, et al. 2007. New type of membrane material for water desalination based on a cross-linked bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal assembly [J]. *J Am Chem Soc*, 129: 9574-9575.
- [155] Fong C, Le T, Drummond CJ. 2012. Lyotropic liquid crystal engineering-ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design [J]. *Chem Soc Rev*, 41: 1297-1322.
- [156] Miller SA, Kim E, Gray DH, et al. 1999. Heterogeneous catalysis with cross-linked lyotropic liquid crystal assemblies: Organic analogues to zeolites and mesoporous sieves [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38: 3022-3026.
- [157] Gu WQ, Zhou WJ, Gin DL. 2001. A nanostructured, scandium-containing polymer for heterogeneous Lewis acid catalysis in water [J]. *Chem. Mater.*, 13: 1949-1951.
- [158] Gin DL, Noble RD. 2011. Designing the Next Generation of Chemical Separation Membranes [J]. *Science*, 332: 674-676.
- [159] Miller SA, Ding JH, Gin DL. 1999. Nanostructured materials based on polymerizable amphiphiles [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 4: 338-347.
- [160] Xu YJ, Gu WQ, Gin DL. 2004. Heterogeneous catalysis using a nanostructured solid acid resin based on lyotropic liquid crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 1616-1617.
- [161] Gin DL, Gu WQ. 2001. Nanoporous catalytic materials with organic frameworks [J]. *Adv.*

- Mater., 13: 1407-1410.
- [162] Ringsdorf H, Schlarb B, Venzmer J. 1988. Molecular Architecture and Function of Polymeric Oriented Systems - Models for the Study of Organization, Surface Recognition, and Dynamics of Biomembranes [J]. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 27: 113-158.
- [163] Tam-Chang SW, Huang LM. 2008. Chromonic liquid crystals: properties and applications as functional materials [J]. *Chem. Commun.*: 1957-1967.
- [164] Lydon J. 2010. Chromonic review [J]. *J. Mater. Chem.*, 20: 10071-10099.
- [165] Attwood TK, Lydon JE. 1986. A New Model for the Molecular Arrangements in Chromonic Mesophases [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 4: 9-14.
- [166] Lydon J. 2004. Chromonic mesophases [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8: 480-490.
- [167] Ruslim C, Matsunaga D, Hashimoto M, et al. 2003. Structural characteristics of the chromonic mesophases of CI direct blue 67 [J]. *Langmuir*, 19: 3686-3691.
- [168] Tam-Chang SW, Seo W, Rove K, et al. 2004. Molecularly designed chromonic liquid crystals for the fabrication of broad spectrum polarizing materials [J]. *Chem. Mater.*, 16: 1832-1834.
- [169] Shiyonovskii SV, Lavrentovich OD, Schneider T, et al. 2005. Lyotropic chromonic liquid crystals for biological sensing applications [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 434: 587-598.
- [170] Nazarenko VG, Boiko OP, Anisimov MI, et al. 2010. Lyotropic chromonic liquid crystal semiconductors for water-solution processable organic electronics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 97.
- [171] Schneider T, Artyushkova K, Fulghum JE, et al. 2005. Oriented monolayers prepared from lyotropic chromonic liquid crystal [J]. *Langmuir*, 21: 2300-2307.
- [172] Woolverton CJ, Gustely E, Li L, et al. 2005. Liquid crystal effects on bacterial viability [J]. *Liq. Cryst.*, 32: 417-423.
- [173] Park HS, Lavrentovich OD. 2012. *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*, Edited by Quan Li. Chapter 4: Lyotropic Chromonic Liquid Crystals: Emerging Applications [M], Wiley & Sons, Inc.

第2章 全刚性多臂液晶分子的设计合成

2.1 前言（全刚性多臂分子的形状及化学结构设计）

为了系统研究全刚性多臂分子在水中的溶致液晶行为，我们首先设计了具有不同形状及对称性的多臂分子，如图 2.1 所示，这些分子由刚性的疏水分子臂和臂末端的离子基团构成，图中浅蓝色棒代表疏水的分子臂，红色圆点代表亲水基团。分子设计的思想是通过改变 1，外围亲水基团分布；2，疏水臂的数目；3，疏水臂长；来获得不同形状和结构的全刚性分子。根据图 2.1 中设计的模型分子结构，在图 2.2 中给出我们了目标合成分子的化学结构式，目标合成的分子与模型分子具有一一对应的形状结构。从目标合成分子的化学结构式来看，酰胺键和偶氮键连接多个苯环形成刚性分子骨架，使目标产物分别呈现两臂、三臂和四臂分子结构特征；在分子臂末端连接亲水的磺酸基团，不仅有利分子的水溶性，还有利于磺酸基中阳离子的置换。为了能更好地体现我们设计分子的结构特征，目标分子命名采用苯环数目加离子基团数目的方法。如 P73 分子的命名，P7 表示分子有 7 个苯环，间接反映了疏水臂的长度；3 则表示分子外围的磺酸基团数目。另外，P52C、P62C 及 P72C 分子命名中 C 表示臂末端有甲基封端的特征。相信通过对设计模型分子组装结构系统的研究，所得结果将会极大丰富我们对全刚性多臂分子的超分子组装行为的认识。

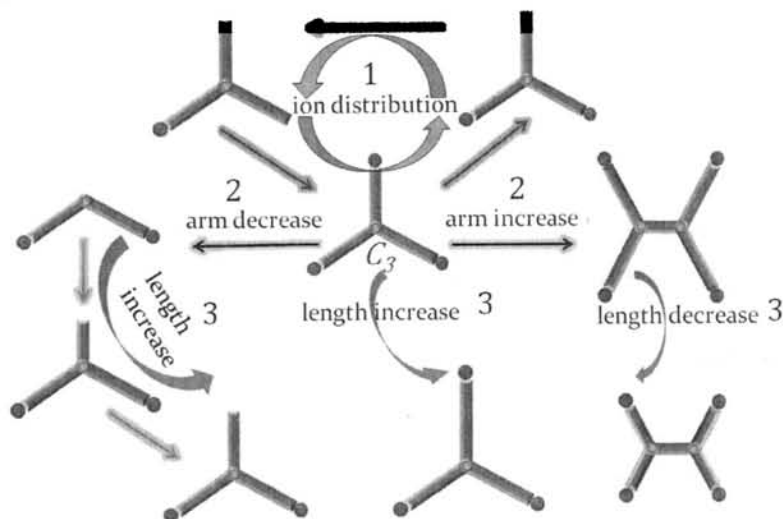


图 2.1 全刚性溶致液晶分子的模型结构设计，浅蓝色棒代表疏水分子臂，红色圆点代表亲水的离子基团。

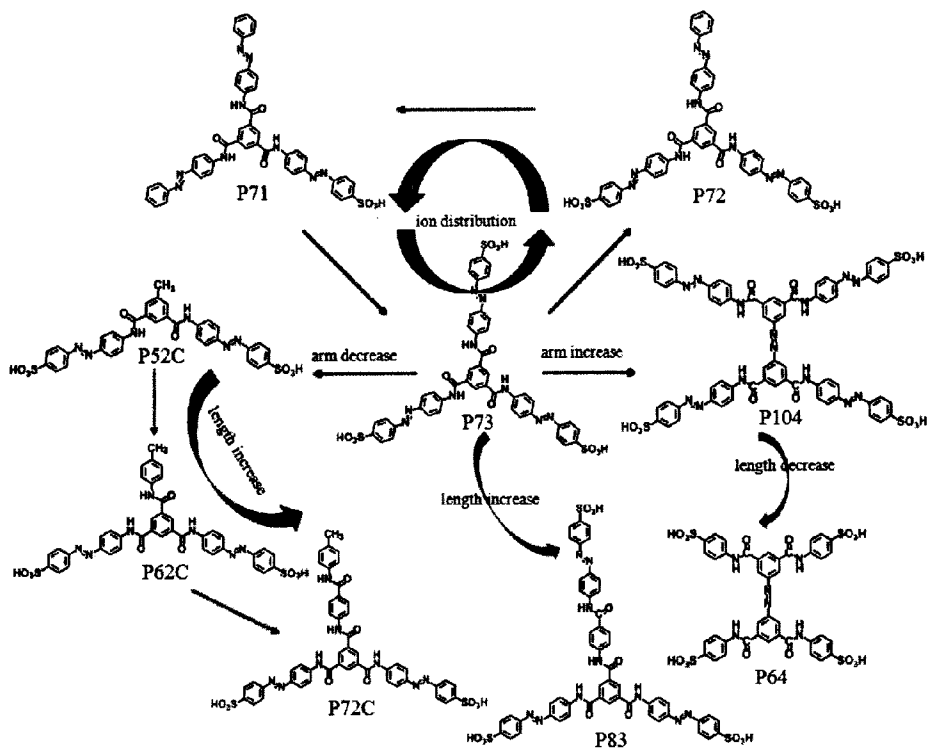


图 2.2 目标合成分子的化学结构式（与图 2.1 设计的结构一一对应）。

2.2 多臂刚性分子的化学合成

全刚性溶致液晶分子的合成将根据目标产物不同的化学结构特征，设计不同的化学反应流程。目标分子中既有化学对称的如 P73, P64, P104 和 P52C 分子，也有化学非对称的如 P72, P71, P62C, P72C 和 P83 分子。化学对称的多臂分子使用具有多反应位点的反应中心可方便进行合成，而化学非对称的多臂分子则使用反应中心部分位点保护与脱保护的方法，逐步进行不同臂的生长，最终获得具有非对称化学结构的目标分子。

2.2.1 实验试剂

5-硝基间苯二甲酸，5-甲基间苯二甲酸购买于阿法埃莎（Alfa Aesar）公司。对氨基苯甲酸（分析纯），对氨基偶氮苯，氯化亚砷（分析纯），均苯三甲酸（98%），氢氧化钠（NaOH, 分析纯），4Å 分子筛购买于阿拉丁试剂（上海）有限公司。对氨基偶氮苯磺酸购买于合肥开捷化学品有限公司。N, N-二甲基乙酰胺（DMAc, 分析纯），1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP, 化学纯），亚磷酸三苯酯

(TPP, 分析纯), 吡啶(Py, 分析纯), 丙酮(分析纯), 甲醇(分析纯), 乙醇(分析纯), 二氯甲烷(分析纯), 乙醚(分析纯), 四氢呋喃(THF, 化学纯), 盐酸(37%, 分析纯), 浓硫酸(分析纯), 对氨基苯磺酸(分析纯), 氯化钙(分析纯), 无水碳酸钠(Na_2CO_3 , 分析纯), 碳酸氢钠(NaHCO_3 , 分析纯), 无水硫酸镁(分析纯) D-葡萄糖(分析纯), 六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)等其他化学试剂购买于上海国药集团化学试剂有限公司。

部分试剂的精制及预处理:

溶剂 DMAc 的精制: 分析纯 DMAc 首先经无水硫酸镁浸泡干燥过夜, 然后在氯化钙下减压回流两个小时。最后减压蒸馏收集获得精制的 DMAc, 加入少量 4 Å 分子筛密封保存, 精制的 DMAc 溶剂在两周内使用。

溶剂 NMP 的精制: 化学纯 NMP 经无水硫酸镁浸泡, 氯化钙下减压回流三个小时, 然后减压蒸馏收集得到精制 NMP 溶剂, 加入少量 4 Å 分子筛密封保存, 精制的 NMP 溶剂将在两周内使用。

溶剂 Py 的精制: 分析纯 Py 在氯化钙下加热回流两个小时, 然后常压蒸馏, 收集得到精制 Py, 加入少量 4 Å 分子筛密封保存, 两周内使用。

二氯亚砷的精制: 分析纯二氯亚砷首先在 TPP 下加热回流两小时, 然后常压蒸馏, 收集得到精制二氯亚砷, 氮气氛下密封保存。

5-甲基间苯二甲酸的精制: 首先将 5-甲基间苯二甲酸升温溶解于乙醇和水(2:1, 体积比)的混合溶剂中, 加入大量活性炭洗涤除色, 热过滤得滤液。然后重新升温使固体溶解, 自然冷却, 静置重结晶获得白色晶体, 真空烘箱中干燥得精制 5-甲基间苯二甲酸。

对氨基苯甲酸的精制: 使用乙醇/水混合溶剂进行重结晶, 得到针状晶体, 干燥后密封保存。使用之前再次在真空干燥箱中 60°C 干燥 6 小时。

均苯三甲酸的精制: 同样使用乙醇/水混合溶剂进行重结晶。

对氨基偶氮苯, 对氨基偶氮苯磺酸反应之前于真空烘箱中干燥, 取出后立即使用; 无水硫酸镁和 4 Å 分子筛使用前于马弗炉中干燥, 取出后立即使用。

2.2.2 实验仪器及方法

红外光谱: 在 Bruker 公司的 TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪上, 使用 KBr 压片方法完成。

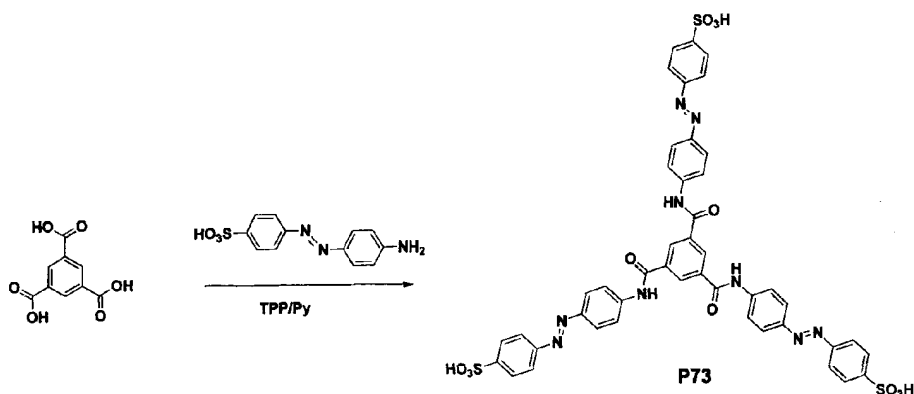
核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$, 300 MHz)和碳谱($^{13}\text{C-NMR}$, 75 MHz): 在 Bruker 公司的 AVANCE 300 核磁共振谱仪上进行检测, 以氘代二甲基亚砷($\text{DMSO-}d_6$)或氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标。

质谱：在美国 Thermo Electron Corporation 公司(现 ThermoFisher Scientific) 的 ProteomeX-LTQ 上采用电喷雾离子化模式获得负离子谱图，以甲醇/水混合物为溶剂，甲酸作为添加剂。

元素分析：德国 Elementar Vario EL cube 元素分析仪上进行。

2.2.3 多臂刚性分子的合成步骤及表征

化合物 P73 的合成步骤：



化合物 P73：使用 TPP/Py 催化羧基与氨基反应的方法合成^[1-2]。在三口圆底烧瓶中，将对氨基偶氮苯磺酸 13.90 g (50.2 mmol)，亚磷酸三苯酯 30 mL (TPP)，吡啶 25 mL (Py) 溶解于 200 mL N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中，磁力搅拌并通入氮气保护。反应溶液升温至 75 °C 后加入均苯三甲酸 3.50 g (16.7 mmol)。氮气保护下搅拌 30 分钟，升温至 115 °C 继续反应 4 小时。旋转蒸发除去过多溶剂后，产物溶液倒入丙酮中进行沉淀。抽滤后获得的固体再用丙酮和无水乙醇分别洗涤 3 次以上。抽滤得到粗产物，真空烘箱中 60°C 干燥 12 小时以上。所得粗产物由于磺酸基团络合有 Py 分子，很难使用有机溶剂洗涤除去，所以将使用酸洗获得纯净的化合物。将干燥粗产物重新溶解于蒸馏水中，在 0°C 下加入盐酸冰水溶液进行沉淀。抽滤所得沉淀，真空冷冻干燥 24 小时，最后真空烘箱中 60°C 干燥直到产物质量不再降低。获得最终目标产物 14.0 g，产率 85%。IR: 3097, 1666, 1644, 1594, 1534, 1500, 1446, 1406, 1312, 1251, 1224, 1157, 1117, 1029, 1003, 845, 701, 625 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 10.95 (s, 3H), 8.83 (s, 3H), 8.13 (d, 6H), 8.00 (d, 6H), 7.86 (d, 6H), 7.79 (d, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 121.1, 122.5, 124.2, 127.1, 130.8, 135.8, 142.7, 148.6, 150.6, 152.3, 165.3. EI-TOF MS: calcd for (C₄₅H₃₃N₉O₁₂S₃) 987.99; Found:

m/z 986.64 ($M-H^+$), 492.86 ($M-2H^+$), 328.32 ($M-3H^+$). Elemental analysis calcd (%) for $C_{45}H_{33}N_9O_{12}S_3$: C, 54.71; H, 3.37; N, 12.76; found: C, 54.52; H, 3.57; N, 12.45.

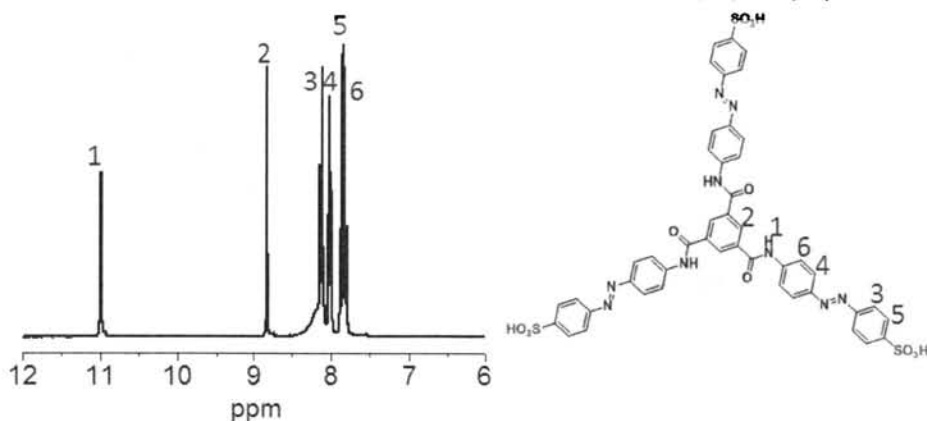


图 2.3 化合物 P73 的 1H -NMR 谱图及峰归属 ($DMSO-d_6$)

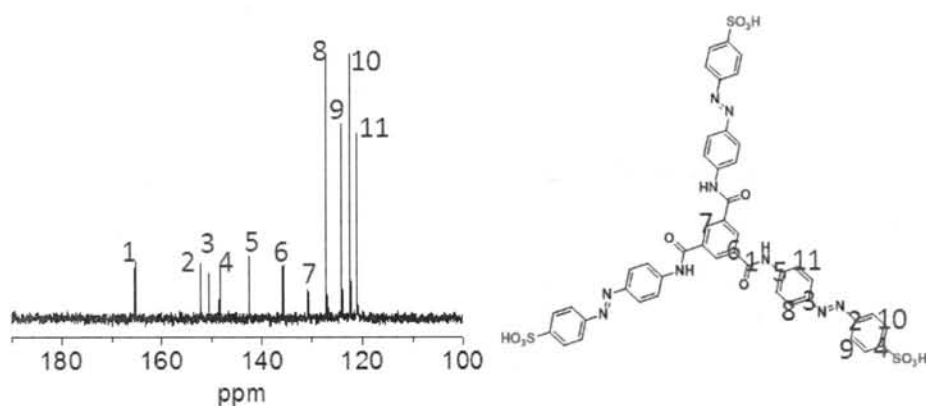


图 2.4 化合物 P73 的 ^{13}C -NMR 谱图及峰归属 ($DMSO-d_6$)

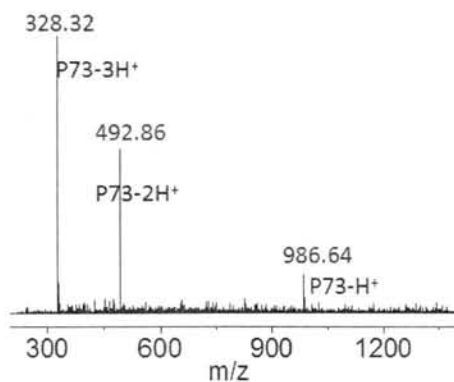
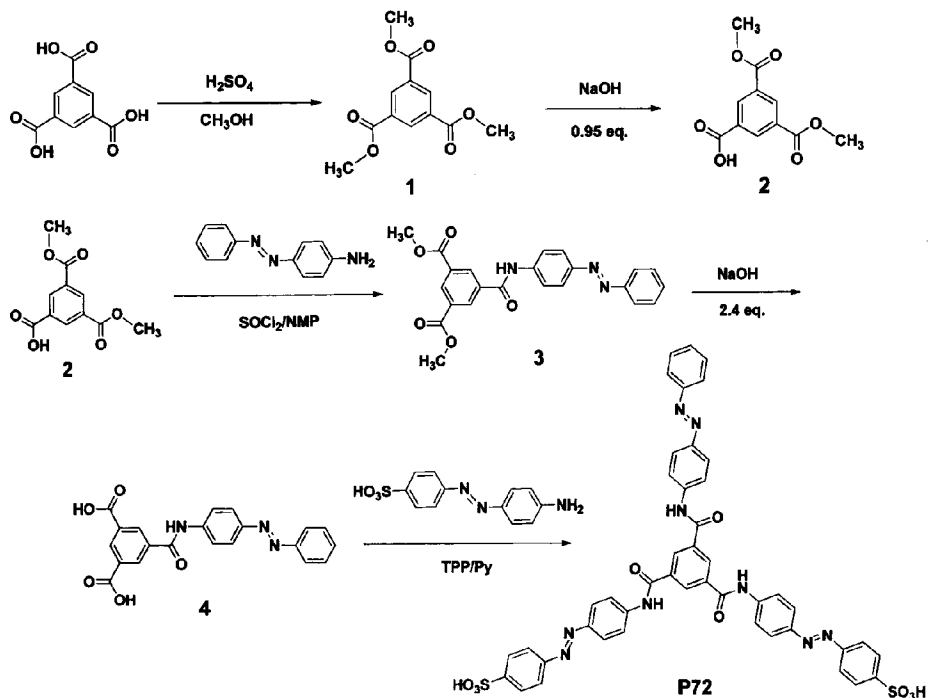


图 2.5 化合物 P73 的 ESI-TOF 质谱图

化合物 P72 的合成步骤:



化合物 1: 化合物 1 的合成根据文献报道的方法进行^[3], 实验方法仅作了细微改动。在 500 mL 圆底烧瓶中将均苯三甲酸 20.0 g (0.095 mol) 溶解于 350 mL 甲醇中, 然后加入 6 mL 浓硫酸。反应溶液升温回流 24 小时。减压蒸馏除去所有溶剂, 将粗产物重新溶解于 320 mL 氯仿中, 然后在分液漏斗中分别使用饱和 NaHCO_3 水溶液和蒸馏水洗涤 2 次和 3 次。减压蒸馏除去氯仿溶剂, 所得产物真空烘箱中干燥后得到白色粉末化合物 1 (22.5 g, 产率 94%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) = 8.65 (s, 3H), 3.94 (s, 9H)。

化合物 2: 化合物 2 的合成同样在文献报道方法^[3,4]的基础上作了微小变化。在圆底烧瓶中将化合物 1 15.0 g (59.5 mmol) 和 NaOH 2.30 g (57.5 mmol) 溶解于 420 mL 甲醇中。磁力搅拌下缓慢将温度升到溶剂的回流温度, 回流 12 小时后, 减压蒸馏除去溶剂甲醇。加入 80 mL 二氯甲烷重新溶解产物, 分液漏斗中使用 400 mL 饱和 NaHCO_3 水溶液萃取产物。分离除去二氯甲烷油相, 水相继续在分液漏斗中使用二氯甲烷洗涤两次。所得水相用稀盐酸调节 pH 值到 1, 静置产生沉淀。抽滤析出的白色沉淀, 用蒸馏水反复洗涤产物, 直到滤液为中性。真空烘箱中烘干产物, 最终获得白色粉末状固体 11.0 g (产率 78%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) = 13.71 (s, 1H), 8.64 (s, 2H), 8.62 (s, 1H), 3.93 (s, 6H)。

化合物 3: 使用二氯亚砷/NMP 活化羧基的方法进行酰胺化反应^[5-7]。在 150 mL 圆底三口瓶中加入溶剂 NMP 80 mL, 5.6 g 化合物 2 (23.5 mmol), 室温氮气保护下, 搅拌将固体全部溶解。冰水浴冷却溶液至 0 °C, 快速加入二氯亚砷 1.78 mL (化合物 2 的 1.04 倍当量), 氮气保护下在 0 °C 搅拌 30 分钟后升温至 20 °C 再反应 30 分钟, 使得化合物 2 中的羧基完全活化。然后往溶液中加入对氨基偶氮苯固体 4.67 g (23.6 mmol)。固体迅速溶解后, 缓慢有橙色沉淀析出。反应溶液在 25 °C 反应 5 小时后, 加入几滴蒸馏水终止反应。将反应液倒入大量蒸馏水中进行沉淀, 抽滤获得沉淀后, 先后用稀盐酸 (pH~2) 和 NaHCO₃ 水溶液 (pH~9) 洗涤几次。最后用蒸馏水洗涤产物至中性, 真空烘箱中 60 °C 干燥, 获得化合物 3 橙色固体粉末 9.2 g (产率 94%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 10.99 (s, 1H), 8.80 (d, 2H), 8.65 (t, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.60 (t, 1H), 7.58 (t, 2H), 3.96 (s, 6H)。

化合物 4: 水解化合物 3 将获得化合物 4。将 9.2 g (22.0 mmol) 化合物 3 溶解于 100 mL 四氢呋喃 (THF) 和 20 mL 水的混合溶剂中。配制 2.4 倍当量的氢氧化钠 (NaOH, 2.0 g) 水溶液 40 mL, 磁力搅拌下滴液漏斗缓慢滴加 NaOH 水溶液。滴加完毕后, 反应溶液中的 pH 值约为 9~10。继续在室温下搅拌此反应液 20 小时后, 用稀盐酸将溶液 pH 值调至中性。减压旋转蒸发除去其中的 THF 溶剂, 有部分产物析出。在残留溶液中加入大量蒸馏水直到所有产物溶解为止, 不溶物过滤除去。使用稀盐酸调节溶液 pH 值到 1 左右, 静置产生大量沉淀。过滤沉淀并用蒸馏水洗涤。所得固体在真空烘箱中干燥, 最终获得 8.05g 化合物 4 (产率 93%)。IR: 3081, 1716, 1697, 1658, 1599, 1529, 1449, 1406, 1279, 1253, 1156, 1109, 923, 840, 769, 687。 ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 13.59 (s, 2H), 10.94 (s, 1H), 8.75 (d, 2H), 8.62 (t, 1H), 8.04 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 7.60 (t, 1H), 7.55 (t, 2H)。 ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 121.2, 122.9, 124.0, 129.9, 131.7, 132.2, 133.0, 133.2, 136.0, 142.5, 148.5, 152.5, 164.7, 166.6。

化合物 P72: 在 250 mL 圆底三口瓶中加入对氨基偶氮苯磺酸 6.08 g (21.9 mmol), 4.10 g 化合物 4 (10.5 mmol), 亚磷酸三苯酯 15 mL, 吡啶 13 mL 和 DMAc 溶剂 120 mL, 氮气保护下磁力搅拌。反应溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟后, 继续升温至 115 °C 反应 6 小时。停止反应后, 减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 溶剂。将浓缩液倒入大量乙醚中进行沉淀, 抽滤沉淀并用体积比为 1/1 的乙醚和二氯甲烷混合溶剂洗涤固体产物 3 次以上。所得粗产物在真空烘箱中干燥后, 将其重新溶解于蒸馏水中。溶液在冰水浴中冷却到 0 °C 后加入盐酸冰水进行沉淀。0 °C 下静置获得大量沉淀后抽滤, 所得固体先真空冷冻干燥 24 小时, 然后在 60 °C 真空烘箱中干燥直到质量不再减少。最终获得 9.3 g 化合物 P72 (产率

93%)。 IR: 3085, 1665, 1647, 1595, 1532, 1500, 1448, 1406, 1312, 1251, 1223, 1157, 1117, 1028, 1003, 844, 766, 702, 625. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) = 11.00 (s, 3H), 8.82 (s, 3H), 8.11 (d, 4H), 8.00 (d, 6H), 7.86 (d, 6H), 7.81 (d, 6H), 7.58 (t, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) = 121.1, 122.5, 122.9, 124.1, 124.2, 127.2, 129.9, 130.8, 131.7, 135.7, 142.6, 142.7, 148.5, 150.5, 152.3, 152.5, 165.3. EI-TOF MS: calcd for $(\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_9\text{S}_2)$ 907.93; Found: m/z 906.66 ($\text{M}-\text{H}^+$), 452.90 ($\text{M}-2\text{H}^+$). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_9\text{S}_2$: C, 59.53; H, 3.66; N, 13.88; found: C, 59.34; H, 3.98; N, 13.76.

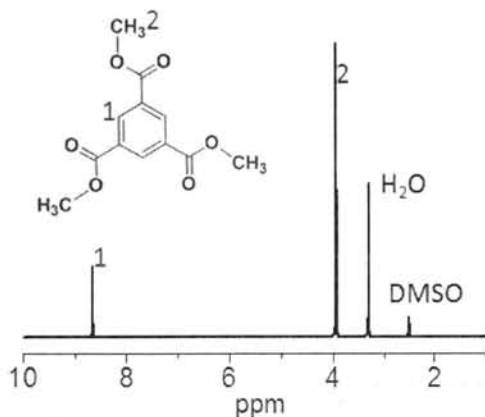


图 2.6 化合物 1 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 ($\text{DMSO}-d_6$)

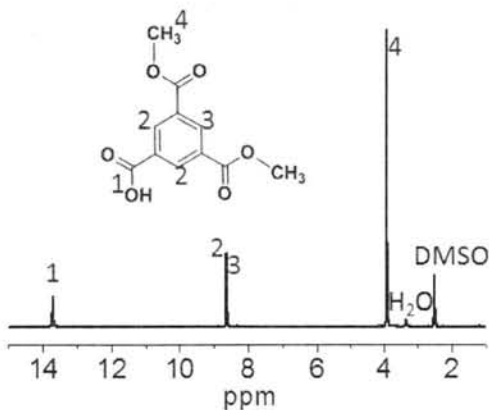


图 2.7 化合物 2 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 ($\text{DMSO}-d_6$)

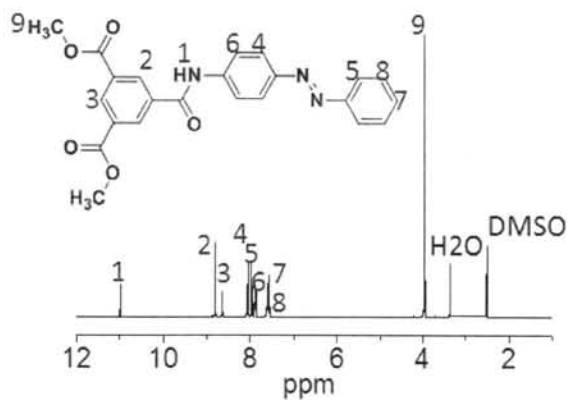


图 2.8 化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

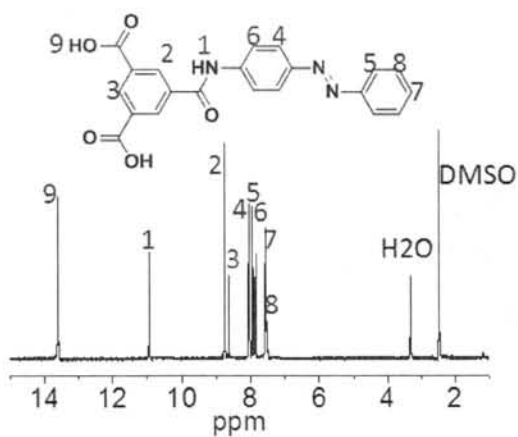


图 2.9 化合物 4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

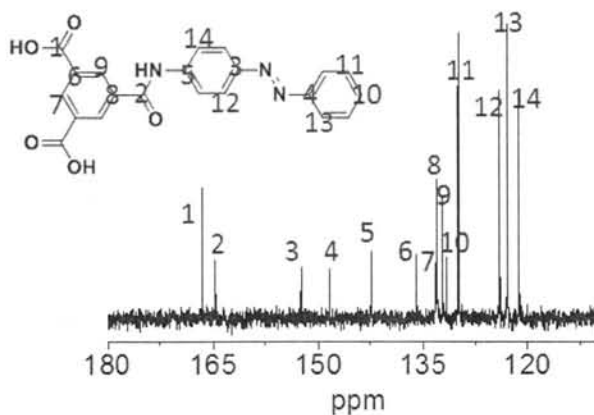


图 2.10 化合物 4 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

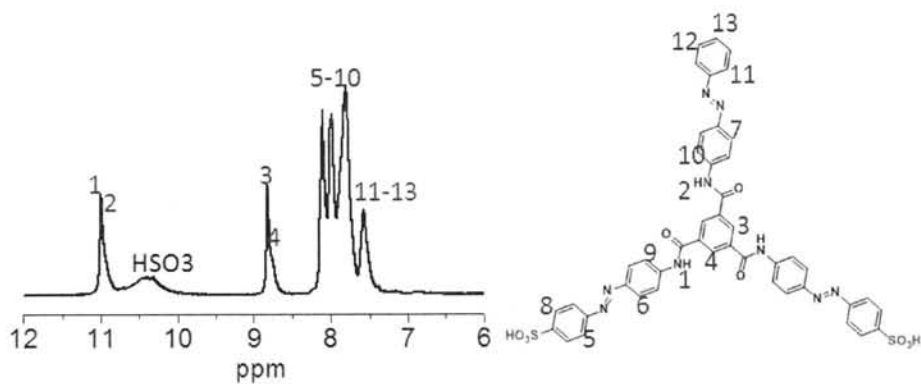


图 2.11 化合物 P72 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

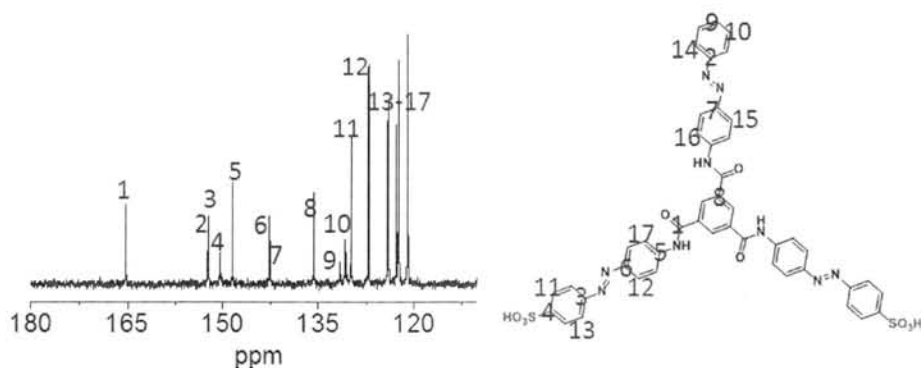


图 2.12 化合物 P72 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

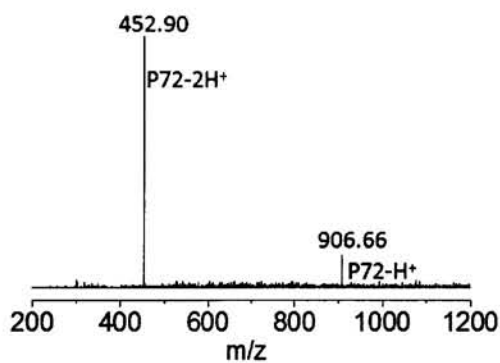
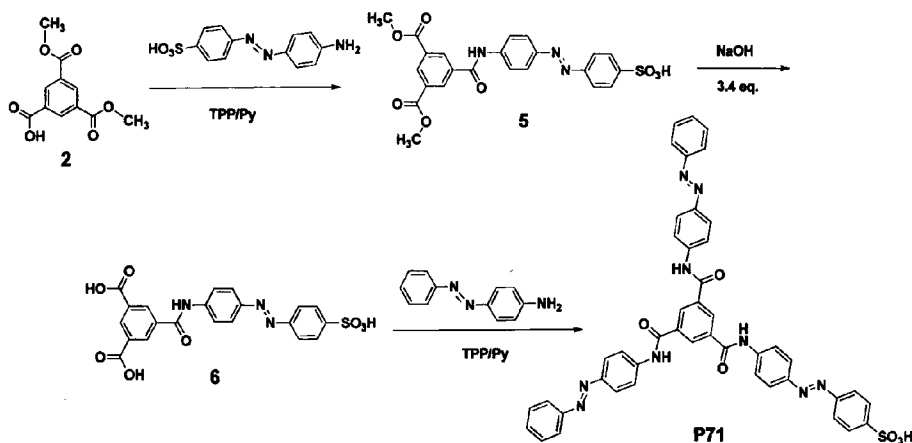


图 2.13 化合物 P72 的 ESI-TOF 质谱图

化合物 P71 的合成步骤:



化合物 **5**: 在圆底三口烧瓶中加入对氨基偶氮苯磺酸 5.60 g (20.2 mmol), 化合物 **2** (4.76 g, 20.0 mmol), TPP 12 mL, Py 10 mL 和 DMAc 110 mL, 氮气保护下磁力搅拌混合均匀。将反应溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟后, 继续升温至 115 °C 反应 4 小时。停止反应, 减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 溶剂。将浓缩液倒入大量乙醚中进行沉淀, 过滤沉淀后分别使用乙醚和二氯甲烷洗涤 3 次。所得产物真空烘箱中干燥, 最终获得橙红色的化合物 **5** (9.52 g, 产率 98%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 11.00 (s, 1H), 8.81 (d, 2H), 8.65 (t, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.97 (d, 2H), 7.85 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 3.96 (s, 6H)。

化合物 **6**: 水解化合物 **5** 中的酯键可获得化合物 **6**。在圆底烧瓶中将化合物 **5** (9.52 g, 19.1 mmol) 搅拌溶解于与 150 mL 四氢呋喃和 70 mL 蒸馏水的混合溶剂中。配制 NaOH 水溶液 80 mL (2.47 g, 61.8 mmol), 磁力搅拌下缓慢将碱液滴入反应液中。滴加完毕后继续在室温下搅拌 20 小时, 最终 pH 值稳定在 9 左右。用稀盐酸将溶液 pH 值调至中性。减压旋转蒸发除去其中的 THF 溶剂, 有部分产物析出。在残留溶液中加入大量蒸馏水直到所有产物溶解为止, 不溶物过滤除去。使用稀盐酸调节溶液 pH 值到 1 左右, 0 °C 下静置产生大量沉淀。过滤沉淀并使用稀盐酸冰水溶液洗涤几次, 所得固体首先真空冷冻干燥, 然后在 80 °C 真空烘箱中干燥直到质量不再减少。获得 7.7 g 化合物 **6** (产率 86%)。IR: 3089, 1713, 1645, 1597, 1536, 1450, 1407, 1314, 1240, 1161, 1118, 1031, 1004, 847, 696, 629。 ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 10.98 (s, 1H), 8.78 (d, 2H), 8.64 (t, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.79 (d, 2H)。 ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 121.2, 122.4, 124.1, 127.2, 132.2, 133.0, 133.2, 136.0, 142.6, 148.5, 150.9, 152.2, 164.7, 166.6。

化合物 **P71**: 在 250 mL 圆底三口烧瓶中加入对氨基偶氮苯 6.40 g (32.5 mmol),

7.62 g 化合物 **6** (16.2 mmol), TPP 22 mL, Py 20mL 和 DMAc 125 mL, 通氮气保护并磁力搅拌。然后溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟, 继续升温至 115 °C 反应 5 小时。停止反应, 减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 溶剂。将浓缩液倒入大量乙醚中进行沉淀, 过滤沉淀后使用体积比为 3/1 的乙醚和二氯甲烷混合溶液洗涤 3 次以上。所得粗产物在真空烘箱中干燥, 然后再浸泡于 1 mol/L 的盐酸溶液中。浸泡几小时后, 将固体抽滤出来, 并用大量蒸馏水洗涤产物。在 80 °C 真空烘箱中干燥产物直到质量不再减少。获得 11.4 g 化合物 **P71** (产率 85%)。IR: 3063, 1665, 1645, 1597, 1532, 1501, 1449, 1406, 1311, 1250, 1223, 1157, 1118, 1029, 1004, 844, 767, 704, 628 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) = 10.98 (s, 3H), 8.82 (s, 3H), 8.12 (d, 6H), 8.00 (d, 6H), 7.90 (d, 4H), 7.85 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.63 (t, 2H), 7.58 (t, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) = 121.1, 122.5, 122.9, 124.1, 124.2, 127.2, 129.9, 130.8, 131.6, 135.7, 142.6, 142.7, 148.5, 150.4, 152.3, 152.5, 165.3. EI-TOF MS: calcd for ($\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_6\text{S}$) 827.23; Found: m/z 826.50 (M-H^+). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_6\text{S}$: C, 65.29; H, 4.02; N, 15.23; found: C, 65.01; H, 4.26; N, 15.08.

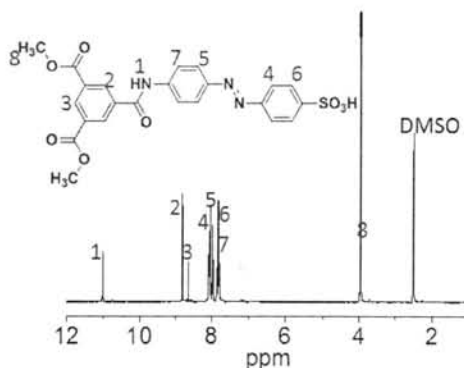


图 2.14 化合物 **5** 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

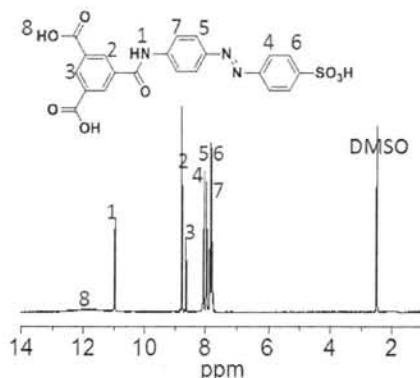


图 2.15 化合物 **6** 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

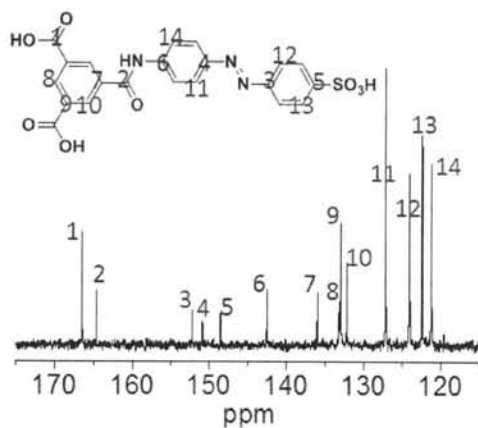


图 2.16 化合物 6 的 ^{13}C -NMR 谱图及峰归属 ($\text{DMSO}-d_6$)

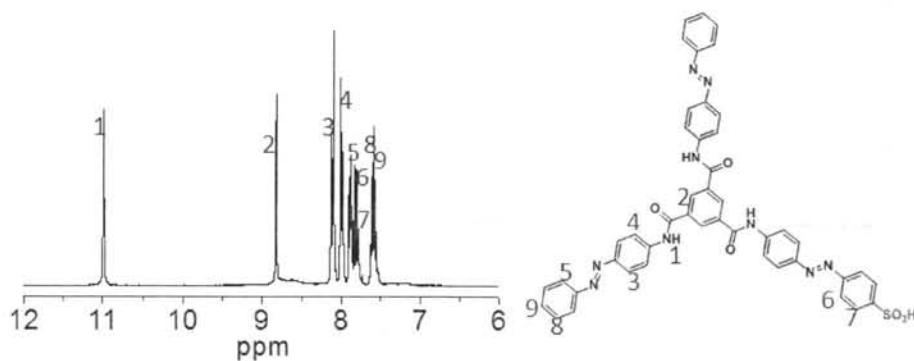


图 2.17 化合物 P71 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 ($\text{DMSO}-d_6$)

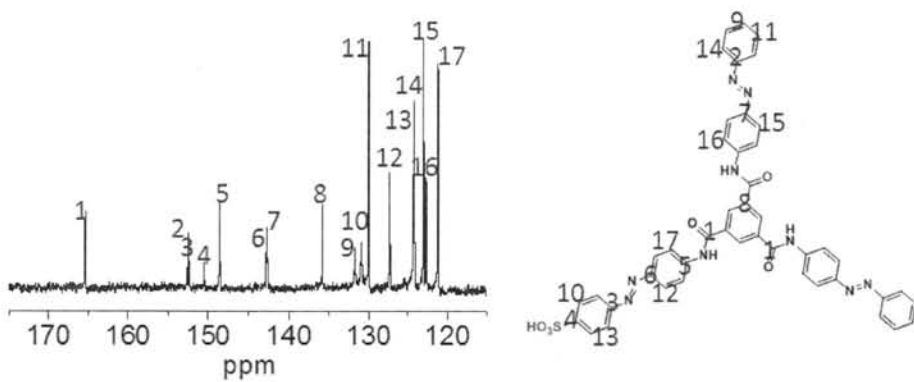


图 2.18 化合物 P71 的 ^{13}C -NMR 谱图及峰归属 ($\text{DMSO}-d_6$)

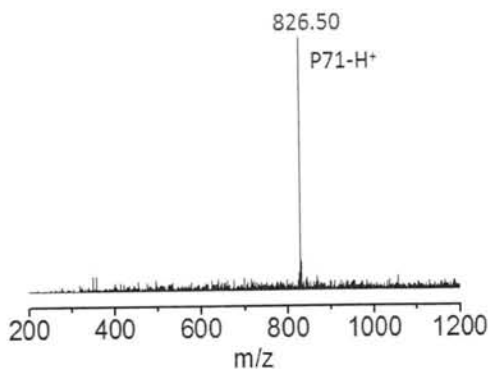
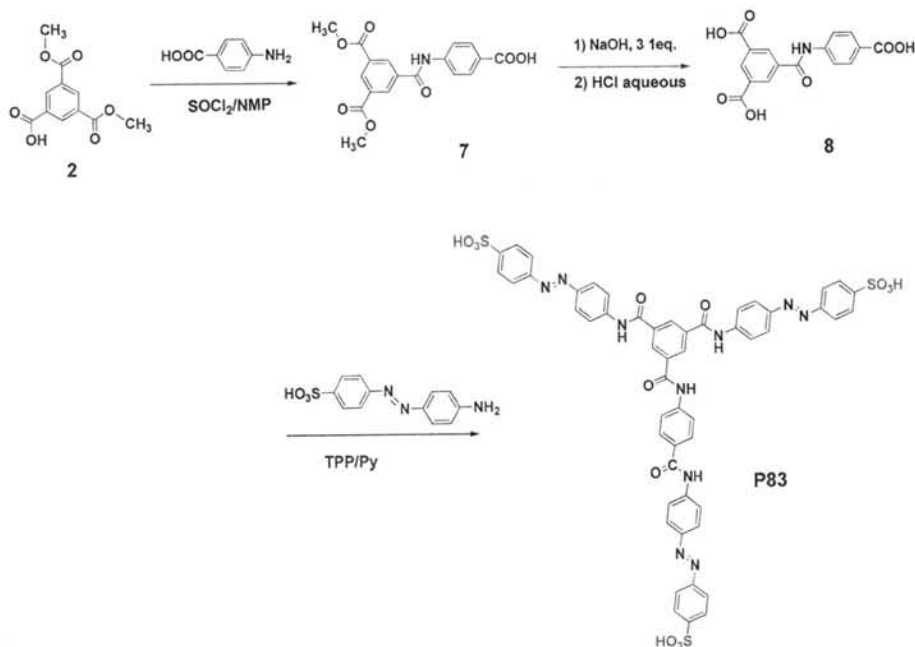


图 2.19 化合物 P71 的 ESI-TOF 质谱图

化合物 P83 的合成步骤:



化合物 7: 化合物 7 的合成将采用目标反应羧基定量活化的方法^[6], 使非目标反应羧基不需保护便可直接加入进行反应, 从而大大简化了化学合成步骤。在 150 mL 圆底三口瓶中加入溶剂精制 NMP 105 mL, 5.98 g 化合物 2 (25.1 mmol), 室温氮气保护下, 搅拌将固体全部溶解。冰水浴冷却溶液至 0 °C, 快速加入二氯亚砷 1.89 mL (化合物 2 的 1.04 倍当量), 氮气保护下在 0 °C 搅拌 30 分钟后升温至 20 °C 再反应 30 分钟, 使得二氯亚砷反应完全, 化合物 2 中的羧基完全

活化。然后往溶液中加入对氨基苯甲酸 3.44 g (25.1 mmol)。氮气保护下, 搅拌溶液在 25 °C 反应 4 小时, 然后加入几滴蒸馏水终止反应。将反应液倒入大量蒸馏水中, 用稀盐酸调节 pH 值至 2 左右, 0 °C 下静置产生沉淀。抽滤所得沉淀, 蒸馏水洗涤固体至滤液呈中性。真空冷冻干燥后, 真空烘箱中 80 °C 干燥至恒重, 获得化合物 7 白色固体粉末 8.5 g (产率 95%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 12.76 (s, 1H), 10.92 (s, 1H), 8.79 (d, 2H), 8.65 (t, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 3.96 (s, 6H)。

化合物 8: 水解化合物 7 将获得化合物 8。在圆底烧瓶中将化合物 7 (4.2 g, 11.8 mmol) 搅拌溶解于与 40 mL 四氢呋喃和 20 mL 蒸馏水的混合溶剂中。配制 NaOH 水溶液 30 mL (1.47 g, 36.8 mmol), 磁力搅拌下缓慢将此碱液滴入反应液中。滴加过程中 pH 值基本维持在 11 左右。滴加完毕后在室温下继续搅拌过夜, 最终 pH 值稳定在 10~11 之间。用稀盐酸将溶液 pH 值调至中性。减压旋转蒸发除去其中的 THF 溶剂, 有部分产物析出。向剩余溶液中补加部分蒸馏水, 用盐酸调节溶液 pH 值到 1 以下, 静置产生大量沉淀。过滤沉淀并使用蒸馏水洗涤几次, 所得固体首先真空冷冻干燥, 再用二氯甲烷洗涤、抽滤, 反复三次, 最后在 80 °C 真空烘箱中干燥直到质量不再减少。获得 3.30 g 化合物 8 (产率 85%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 13.37 (s, 3H), 10.89 (s, 1H), 8.75 (d, 2H), 8.64 (t, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.94 (d, 2H)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 172.1, 171.3, 169.5, 148.1, 140.7, 137.9, 137.7, 136.9, 135.5, 131.1, 125.0。

化合物 P83: 在 250 mL 圆底三口烧瓶中加入对氨基偶氮苯磺酸 6.10 g (22.0 mmol), 2.37 g 化合物 8 (7.2 mmol), 亚磷酸三苯酯 20 mL, 吡啶 17 mL 和 DMAc 90 mL, 通氮气保护并磁力搅拌。然后溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟, 继续升温至 115 °C 反应 5 小时。停止反应, 减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 溶剂。将浓缩液倒入大量丙酮中进行沉淀, 过滤沉淀后分别使用乙醇和丙酮洗涤 3 次。所得粗产物在真空烘箱中干燥, 然后再重新溶解于蒸馏水中。将溶液在冰水浴中冷却到 0 °C, 加入盐酸冰水溶液进行沉淀。0 °C 下静置获得大量沉淀后抽滤, 所得固体先真空冷冻干燥 24 小时, 然后在 60 °C 烘箱中真空干燥直到质量不再减少。最终获得 6.81 g 化合物 P83 (产率 86%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 11.07 (s, 1H), 11.03 (s, 1H), 10.58 (s, 1H), 8.87 (s, 3H), 8.17 (d, 6H), 8.10 (d, 6H), 8.01 (d, 2H), 7.97 (d, 2H), 7.86 (d, 6H), 7.84 (d, 6H)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 165.3, 165.8, 165.7, 151.8, 150.1, 148.0, 147.8, 142.6, 142.2, 135.2, 130.3, 129.6, 128.8, 126.7, 123.6, 121.9, 120.6, 120.4, 119.6。EI-TOF MS: calcd for (C₅₂H₃₈N₁₀O₁₃S₃) 1106.18; Found: *m/z* 1105.18 (M-H⁺), 552.12 (M-2H⁺), 367.80 (M-3H⁺)。Elemental analysis calcd (%) for C₅₂H₃₈N₁₀O₁₃S₃: C, 56.41; H, 3.46;

N, 12.65; found: C, 56.03; H, 3.75; N, 12.33.

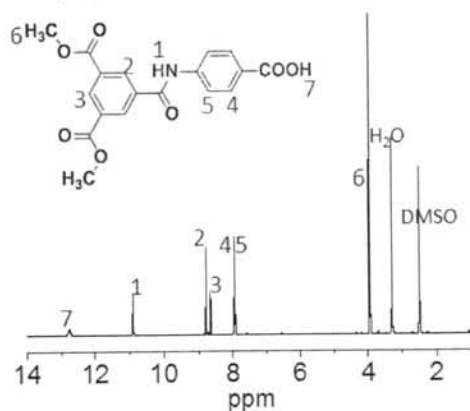


图 2.20 化合物 7 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

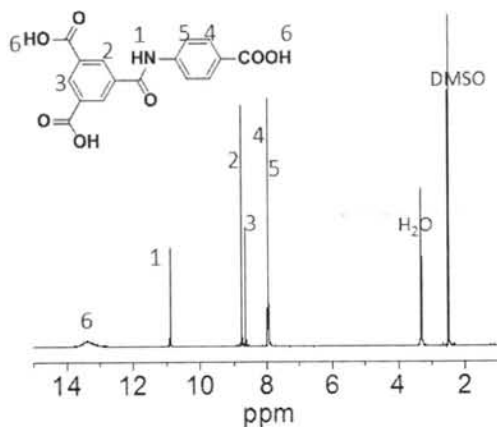


图 2.21 化合物 8 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

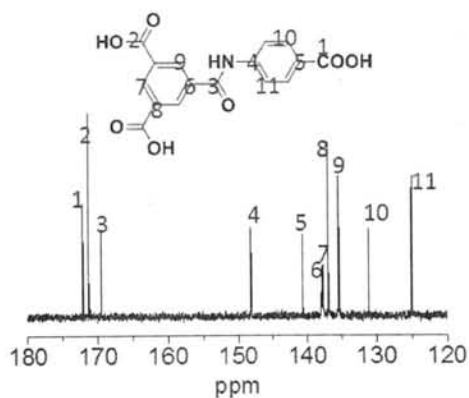


图 2.22 化合物 8 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

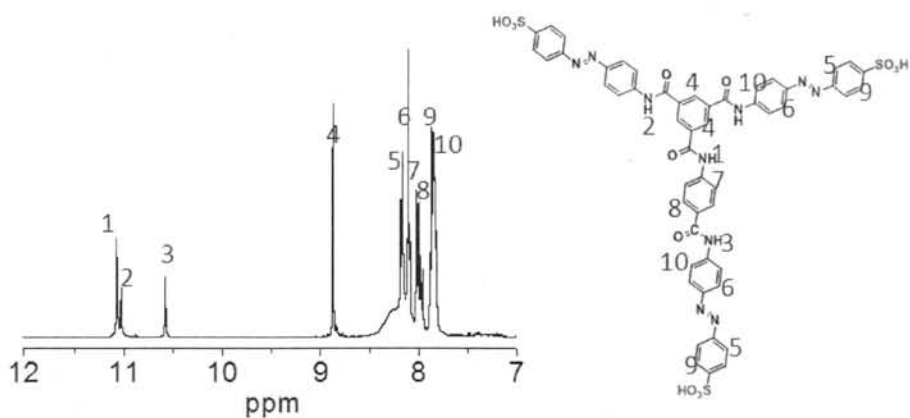


图 2.23 化合物 P83 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 (DMSO-d_6)

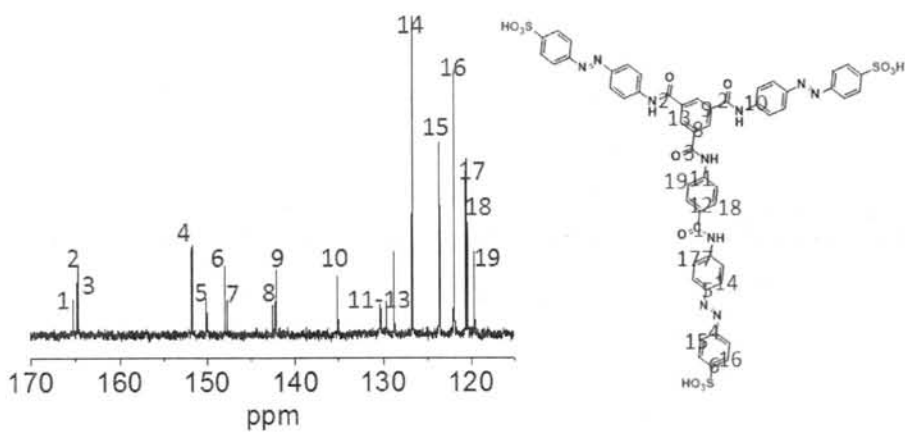


图 2.24 化合物 P83 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图及峰归属 (DMSO-d_6)

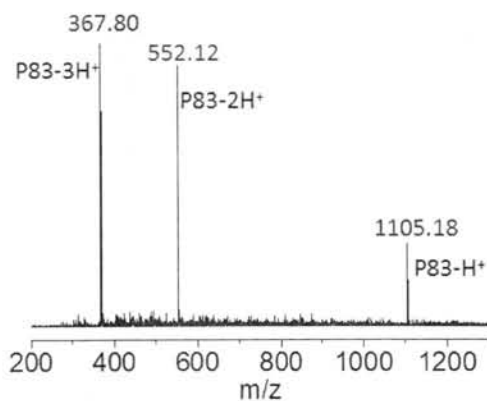
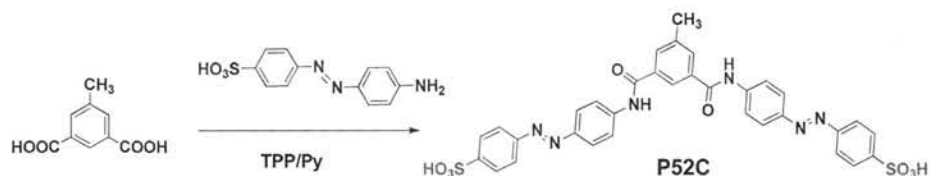
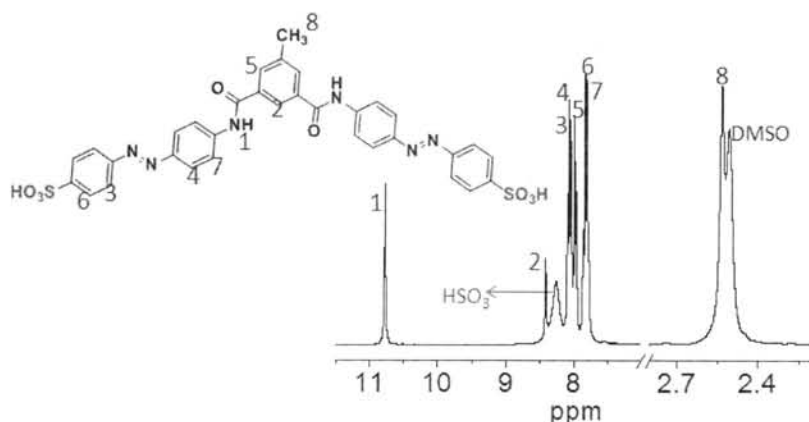


图 2.25 化合物 P83 的 ESI-TOF 质谱图

化合物 P52C 的合成步骤:



化合物 P52C: 5-甲基间苯二甲酸经重结晶纯化, 充分干燥后与对氨基偶氮苯磺酸反应获得香蕉形的 P52C 分子。在 250 mL 圆底三口烧瓶中加入对氨基偶氮苯磺酸 11.5 g (41.5 mmol), 5-甲基间苯二甲酸 3.73 g (20.7 mmol), 亚磷酸三苯酯 25 mL, 吡啶 20 mL 和 DMAc 130 mL, 通氮气保护并磁力搅拌。然后溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟, 继续升温至 115 °C 反应 5 小时。减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 溶剂。将浓缩液倒入大量丙酮中进行沉淀, 过滤沉淀后使用丙酮洗涤产物 3 次以上。所得粗产物在真空烘箱中干燥, 然后再重新溶解于蒸馏水中, 冰水浴下加入盐酸冰水溶液进行沉淀。0 °C 下静置获得大量沉淀后抽滤, 所得固体先真空冷冻干燥 24 小时, 然后在 60 °C 烘箱中真空干燥直到质量不再减少。最终获得 12.0 g 橙色化合物 P52C (产率 83%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 10.78 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.09 (d, 4H), 8.04 (s, 2H), 7.98 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.79 (d, 4H), 2.54 (s, 3H)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 166.0, 152.3, 150.6, 148.4, 142.8, 138.9, 135.4, 132.0, 127.2, 125.0, 124.1, 122.5, 121.0, 21.4。EI-TOF MS: calcd for (C₃₃H₂₆N₆O₈S₂) 698.13; Found: *m/z* 697.24 (M-H⁺), 348.20 (M-2H⁺)。Elemental analysis calcd (%) for C₃₃H₂₆N₆O₈S₂: C, 56.73; H, 3.75; N, 12.03; found: C, 56.31; H, 3.81; N, 11.87。

图 2.26 化合物 P52C 的 ¹H-NMR 谱图及峰归属 (DMSO-*d*₆)

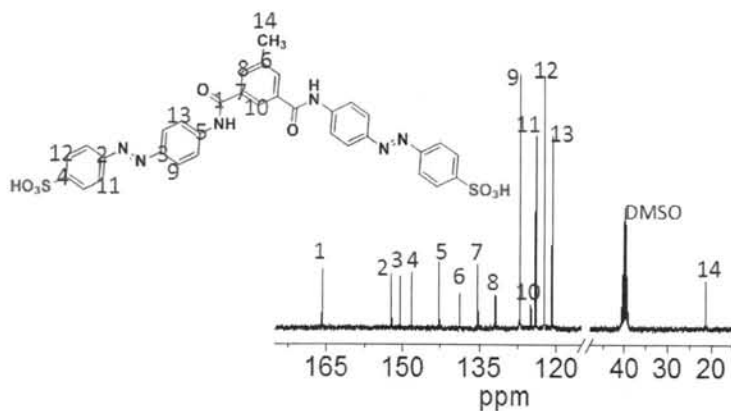


图 2.27 化合物 P52C 的 ^{13}C -NMR 谱图及峰归属 (DMSO- d_6)

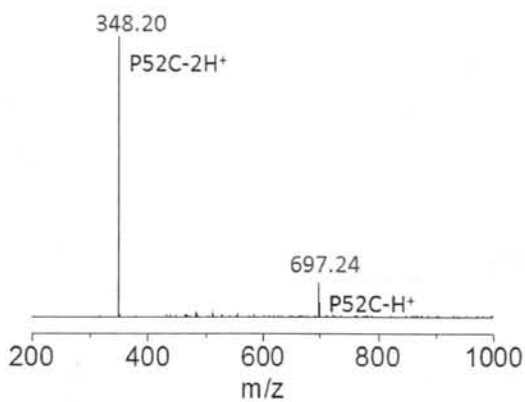
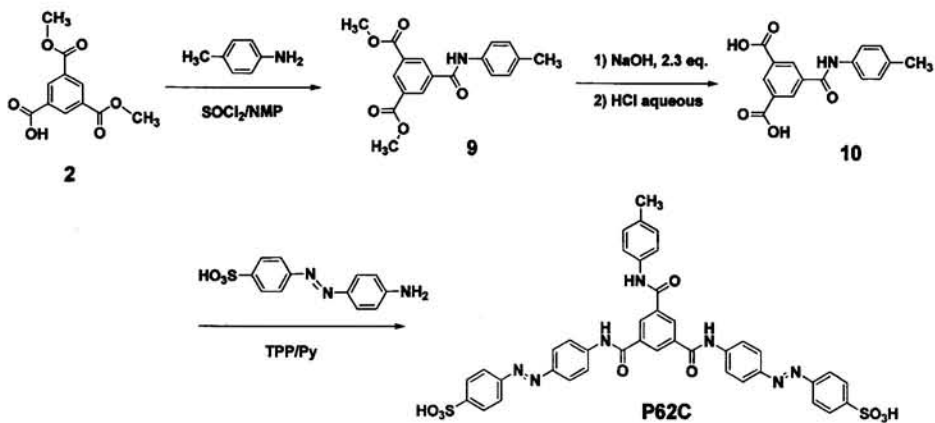


图 2.28 化合物 P52C 的 ESI-TOF 质谱图

化合物 P62C 的合成步骤:



化合物 9: 在 100 mL 圆底三口瓶中加入精制 NMP 30 mL, 2.38 g 化合物 2 (10.0 mmol), 通入氮气保护, 室温下搅拌将固体全部溶解。冰水浴冷却溶液至 0 °C, 快速加入二氯亚砷 0.76 mL (化合物 2 的 1.04 倍当量), 氮气保护下在 0 °C 搅拌 20 分钟后升温至 20 °C 再反应 20 分钟, 使得二氯亚砷反应完全, 化合物 2 中的羧基完全活化。然后往溶液中加入对甲基苯胺 1.10 g (10.3 mmol)。氮气保护下, 溶液在 25 °C 下搅拌反应 4 小时, 然后加入几滴蒸馏水终止反应。将反应液倒入大量蒸馏水中, 用稀盐酸调节 pH 值至 2 以下, 0 °C 下静置产生沉淀。抽滤所得沉淀, 蒸馏水洗涤固体至滤液呈中性。产物真空冷冻干燥后, 再使用乙醚洗涤三次除去颜色。抽滤获得白色固体, 真空烘箱中 80 °C 干燥至恒重, 获得化合物 9 白色粉末 2.90 g (产率 89%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 10.58 (s, 1H), 8.76 (s, 2H), 8.62 (s, 1H), 7.66 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 3.95 (s, 6H), 2.29 (s, 3H)。

化合物 10: 水解化合物 9 将获得化合物 10。在 100 mL 圆底烧瓶中将化合物 7 (2.90 g, 8.9 mmol) 搅拌溶解于与 30 mL 四氢呋喃中。配制 0.85 g 氢氧化钠水溶液 15 mL (21.3 mmol), 磁力搅拌下缓慢将此碱液滴入 THF 溶液中。滴加过程中 pH 值基本维持在 11 左右。滴加完毕后在室温下继续搅拌过夜 (12 小时以上), 最终 pH 值稳定在 10-11 之间。用稀盐酸将溶液 pH 值调至中性, 有沉淀析出。减压旋转蒸发除去其中的 THF 溶剂, 再向剩余溶液中补加部分蒸馏水, 用盐酸调节溶液 pH 值到 1 左右, 静置产生大量沉淀。过滤沉淀并用蒸馏水洗涤产物至中性, 所得固体首先真空冷冻干燥, 再用二氯甲烷洗涤、抽滤, 反复二到三次, 最后在 80 °C 真空烘箱中干燥直到质量不再减少。获得 2.47 g 化合物 10 (产率 93%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 13.52 (s, 2H), 10.54 (s, 1H), 8.73 (d, 2H), 8.62 (t, 1H), 7.67 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 2.29 (s, 3H)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 166.1, 163.6, 136.2, 135.9, 133.0, 132.4, 132.3, 131.6, 129.0, 120.6, 20.5。

化合物 P62C: 在 150 mL 圆底三口烧瓶中加入干燥后的对氨基偶氮苯磺酸 4.67 g (16.8 mmol), 2.47 g 化合物 10 (8.3 mmol), 亚磷酸三苯酯 14 mL, 吡啶 11 mL 和 DMAc 75 mL, 室温下通氮气保护, 磁力搅拌。然后溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟, 继续升温至 115 °C 反应 6 小时。减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 溶剂。将浓缩液倒入大量丙酮中进行沉淀, 过滤沉淀后使用丙酮洗涤产物 3 次以上。所得粗产物在真空烘箱中干燥, 然后再重新溶解于蒸馏水中, 冰水浴下加入盐酸冰水溶液进行沉淀。0 °C 下静置获得大量沉淀后抽滤, 所得固体先真空冷冻干燥 24 小时, 然后在 60 °C 烘箱中真空干燥直到质量不再减少。最终获得橘红色化合物 P62C 5.72 g, 产率 84%。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) =

10.98 (s, 2H), 10.58 (s, 1H), 8.77 (s, 3H), 8.13 (d, 4H), 7.98 (s, 2H), 7.86 (d, 4H), 7.82 (d, 4H), 7.75 (d, 2H), 7.19 (d, 2H), 2.29 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 164.9, 164.2, 151.9, 149.7, 148.0, 142.2, 136.4, 135.6, 135.2, 133.0, 130.1, 129.9, 129.1, 126.7, 123.6, 122.0, 120.6, 120.4, 20.5. EI-TOF MS: calcd for ($\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_9\text{S}_2$) 817.16; Found: m/z 816.16 ($\text{M}-\text{H}^+$), 407.66 ($\text{M}-2\text{H}^+$). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_9\text{S}_2$: C, 58.74; H, 3.82; N, 11.99; found: C, 58.22; H, 4.11; N, 11.74.

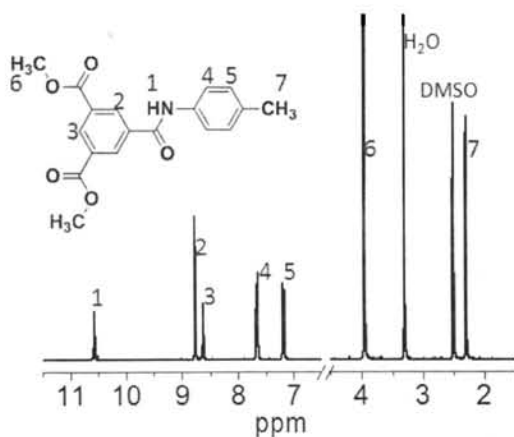


图 2.29 化合物 9 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 (DMSO- d_6)

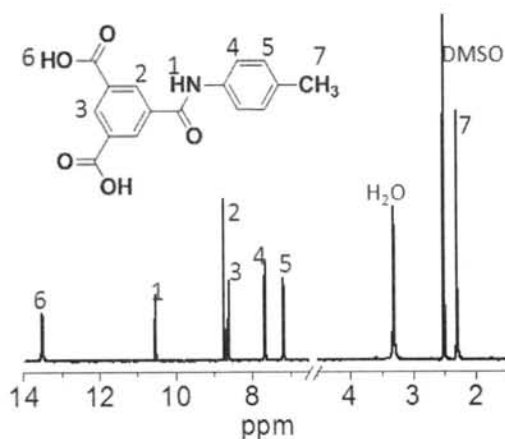


图 2.30 化合物 10 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 (DMSO- d_6)

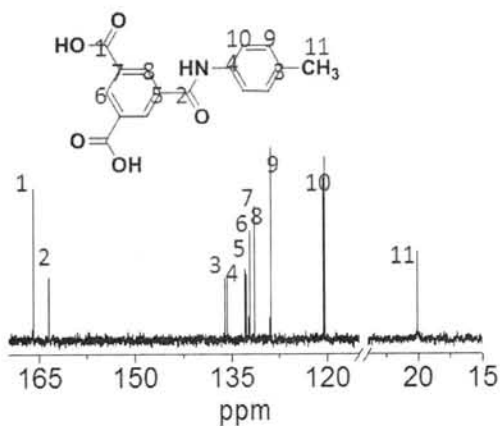


图 2.31 化合物 10 的 ^{13}C -NMR 谱图及峰归属 (DMSO- d_6)

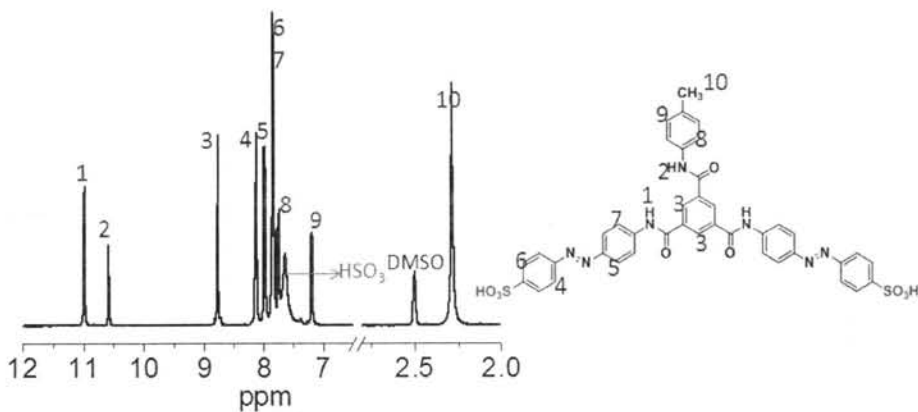


图 2.32 化合物 P62C 的 ^1H -NMR 谱图及峰归属 (DMSO- d_6)

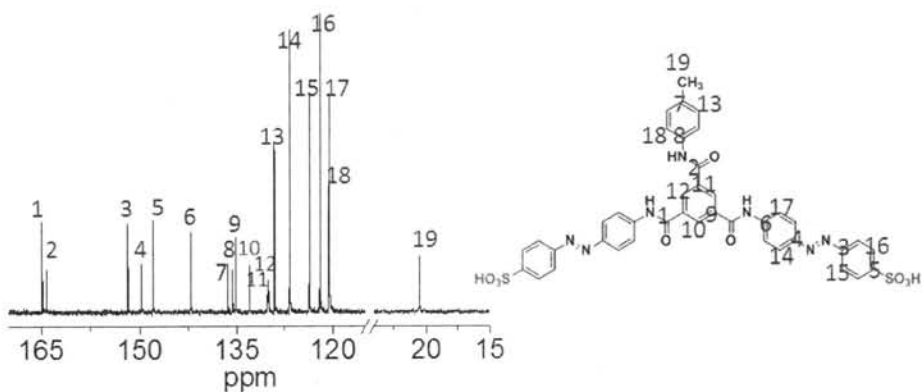


图 2.33 化合物 P62C 的 ^{13}C -NMR 谱图及峰归属 (DMSO- d_6)

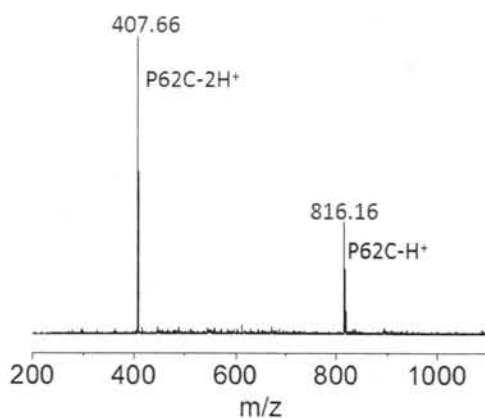
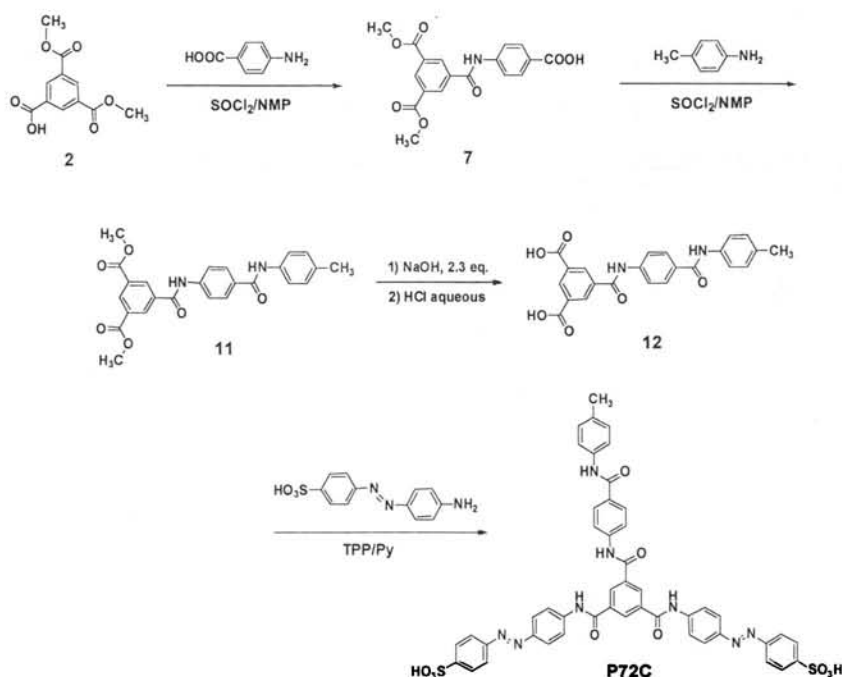


图 2.34 化合物 P62C 的 ESI-TOF 质谱图

化合物 P72C 的合成步骤:



化合物 11: 在 100 mL 圆底三口瓶中加入重蒸 NMP 50 mL, 3.57g 化合物 7 (10.0 mmol), 通入氮气保护, 室温下搅拌将固体全部溶解。冰水浴冷却溶液至 0 °C, 快速加入二氯亚砷 0.76 mL (化合物 7 的 1.04 倍当量), 氮气保护下在 0 °C 搅拌 30 分钟后升温至 20 °C 再反应 30 分钟, 使得二氯亚砷将化合物 7 中的羧基完全活化。然后往溶液中加入对甲基苯胺 1.20 g (11.2 mmol)。氮气保护下, 磁力搅拌溶液在 25 °C 下反应 5 小时, 然后加入几滴蒸馏水终止反应。将反应液倒

入大量蒸馏水中，用稀盐酸调节 pH 值至 2 以下，静置产生沉淀。抽滤所得沉淀，蒸馏水洗涤产物至中性。产物真空冷冻干燥后，使用二氯甲烷洗涤二至三次除去颜色，再用少量丙酮洗涤。最后抽滤获得白色固体，真空烘箱中 80 °C 干燥至恒重，获得化合物 **11** 白色粉末 3.50 g (产率 78%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 10.89 (s, 1H), 10.08 (s, 1H), 8.80 (d, 2H), 8.65 (t, 1H), 8.00 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.16 (d, 2H), 3.96 (s, 6H), 2.29 (s, 3H)。

化合物 **12**: 水解化合物 **11** 中的酯键将获得化合物 **12**。将 3.42 g (7.7 mmol) 化合物 **11** 搅拌溶解于 40 mL 四氢呋喃和 10 mL NMP 的混合溶液中。配制 0.71 g 氢氧化钠水溶液 30 mL (17.8 mmol)，磁力搅拌下缓慢将碱液滴入混合溶液中。滴加过程中 pH 值基本维持在 11 左右。滴加完毕后在室温下继续搅拌过夜，最终混合液 pH 值约为 11。用稀盐酸将 pH 值调至中性，减压旋转蒸发除去混合液中四氢呋喃。向残留溶液中补加部分蒸馏水，冰水浴下用盐酸调节溶液 pH 值到 1 左右，静置产生大量白色沉淀。过滤沉淀并用蒸馏水洗涤沉淀至中性，所得固体真空冷冻干燥后，再用二氯甲烷洗涤两次，再次过滤得产物。在 80 °C 真空烘箱中干燥直到质量不再减少。获得 3.15 g 化合物 **12** (产率 98%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 13.57 (s, 2H), 10.86 (s, 1H), 10.08 (s, 1H), 8.77 (d, 2H), 8.65 (t, 1H), 8.00 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.16 (d, 2H), 2.29 (s, 3H)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 166.8, 165.2, 164.8, 142.2, 137.2, 135.8, 133.2, 132.9, 132.8, 132.7, 130.5, 129.4, 128.8, 120.8, 120.2, 20.9。

化合物 **P72C**: 在 150 mL 圆底三口烧瓶中加入干燥的对氨基偶氮苯磺酸 4.17 g (15.1 mmol)，3.15 g 化合物 **12** (7.5 mmol)，亚磷酸三苯酯 12 mL，吡啶 10 mL 和 DMAc 80 mL，通氮气保护，室温下磁力搅拌。然后将溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟，继续升温至 115 °C 反 6 小时。减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 及吡啶溶剂。将浓缩液倒入大量二氯甲烷中进行沉淀，过滤沉淀后使用二氯甲烷和丙酮各洗涤产物两次。所得粗产物先在真空烘箱中干燥，然后重新溶解于蒸馏水中，冰水浴下加入盐酸冰水溶液进行沉淀。0 °C 下静置获得大量沉淀后，抽滤并用冰稀盐酸洗涤，所得固体首先真空冷冻干燥，然后在 60 °C 烘箱中真空干燥直到质量不再减少。最终获得橘红色化合物 **P72C** 6.05 g，产率 86%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 11.01 (s, 2H), 10.93 (s, 1H), 10.11 (s, 1H), 8.83 (s, 3H), 8.13 (d, 4H), 8.04 (d, 4H), 7.99 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.81 (d, 4H), 7.68 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 2.28 (s, 3H)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 164.8, 164.7, 151.8, 150.0, 148.0, 142.2, 141.8, 136.7, 135.2, 132.4, 130.3, 130.1, 128.9, 128.5, 126.7, 123.6, 122.0, 120.6, 120.4, 119.6, 20.5。EI-TOF MS: calcd for (C₄₇H₃₆N₈O₁₀S₂) 936.20; Found: *m/z* 935.21 (M-H⁺), 467.17 (M-2H⁺), 622.92

(2M-3H⁺). Elemental analysis calcd (%) for C₄₇H₃₆N₈O₁₀S₂: C, 60.25; H, 3.87; N, 11.96; found: C, 59.85; H, 4.26; N, 11.62.

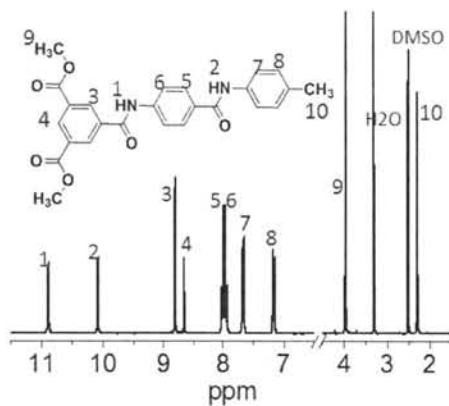


图 2.35 化合物 11 的 ¹H-NMR 谱图及峰归属 (DMSO-*d*₆)

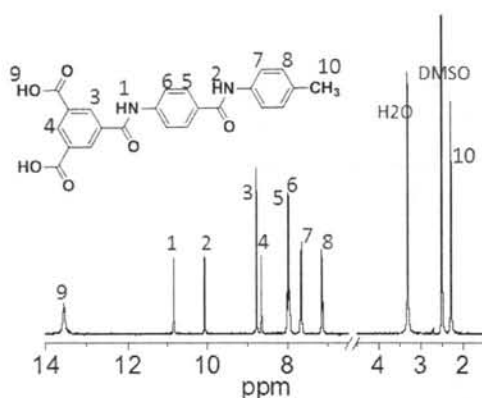


图 2.36 化合物 12 的 ¹H-NMR 谱图及峰归属 (DMSO-*d*₆)

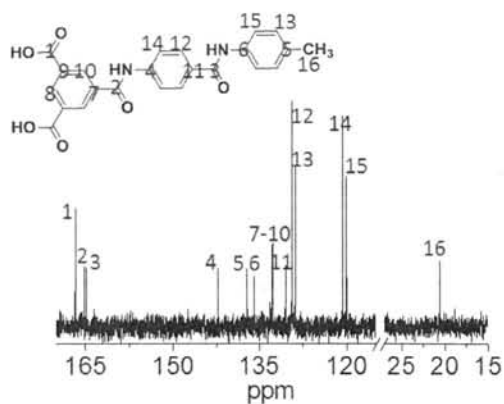


图 2.37 化合物 12 的 ¹³C-NMR 谱图及峰归属 (DMSO-*d*₆)

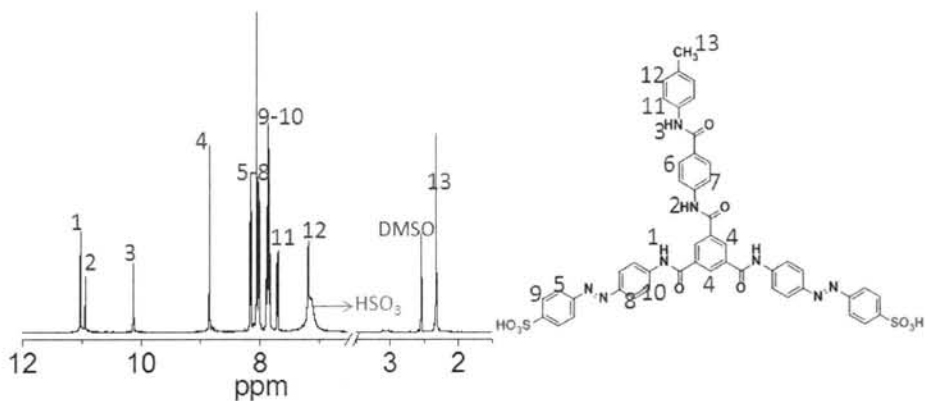


图 2.38 化合物 P72C 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

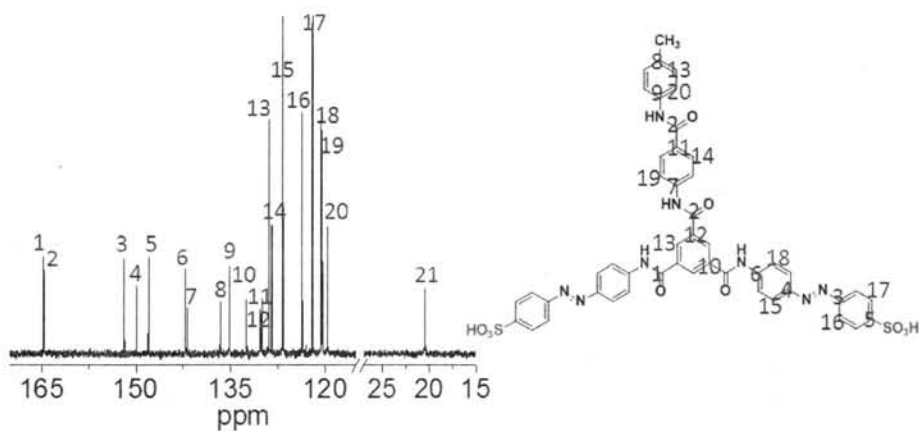


图 2.39 化合物 P72C 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

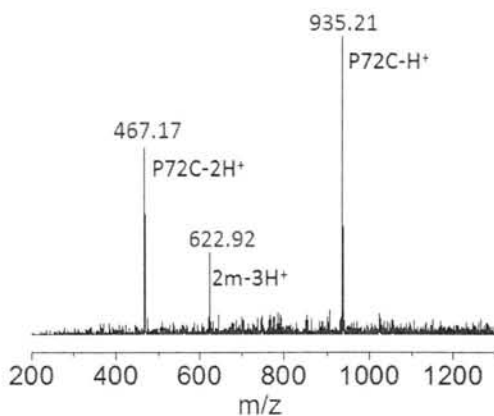
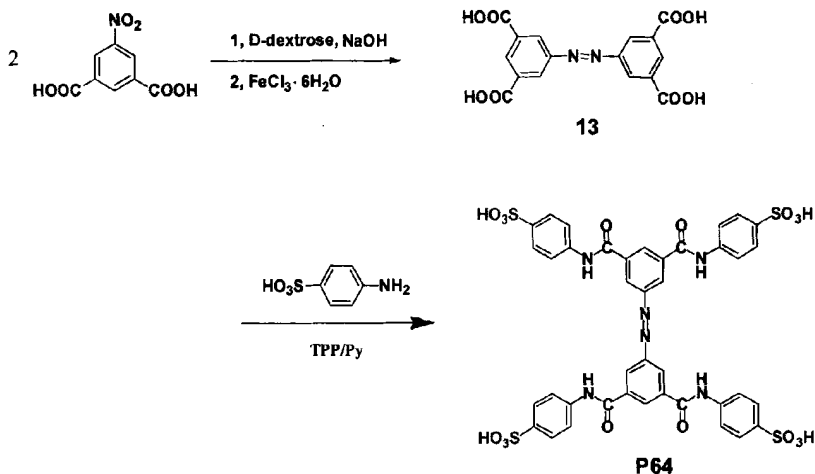


图 2.40 化合物 P72C 的 ESI-TOF 质谱图

化合物 P64 的合成步骤:



化合物 13: 首先使用葡萄糖还原硝基获得氢化偶氮苯, 然后利用三氯化铁氧化氢化产物获得偶氮苯^[8-10]。在 500 mL 圆底三口瓶中加入 5-硝基间苯二甲酸 10.0 g, 100 mL 蒸馏水, 磁力搅拌。再称取氢氧化钠 12.3 g 溶解于 100 mL 蒸馏水中, 搅拌下将此碱液缓慢加入上述反应液中, 固体很快溶解。将溶液升温至 60 °C。称取 27.0 g D-葡萄糖溶解于 60 mL 蒸馏水中, 剧烈搅拌下, 使用滴液漏斗将葡萄糖溶液缓慢滴入反应液中还原硝基。滴加完毕后, 继续在 60 °C 下反应 10 小时, 室温反应 12 小时。使用稀盐酸将溶液 pH 值调至 3 左右, 产生大量浅黄色沉淀, 过滤沉淀并用大量蒸馏水洗涤产物至中性。真空烘箱中干燥得 7.5 g 粗产物氢化偶氮苯, 需使用三氯化铁氧化得偶氮苯。

在 500 mL 圆底三口瓶中加入干燥的粗产物 5.36 g (14.9 mmol), 丙酮 250 mL 和水 50 mL, 磁力搅拌, 升温至 60 °C。配制六水合三氯化铁 (16.2 g, 59.9 mmol) 的水溶液 100 mL, 磁力搅拌下缓慢加入上述三口瓶中。溶液在 60 °C 反应 1 小时后, 降至室温。使用稀盐酸调节 pH 至 2 左右进行沉淀, 抽滤所得橙色沉淀, 大量蒸馏水洗涤至中性。粗产物真空冷冻干燥后, 再使用丙酮浸泡洗涤, 然后过滤。真空烘箱中干燥得橙色化合物 13 (4.65 g, 产率 87%)。IR: 3296, 1725, 1679, 1616, 1530, 1465, 1420, 1383, 1336, 1297, 1193, 1129, 997, 973, 892, 762, 735, 670, 596, 482. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 13.65 (s, 4H), 8.62 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 166.3, 152.0, 133.2, 133.0, 127.4.

化合物 P64: 称取 3.59 g 化合物 13 (10.0 mmol), 6.97 g 对氨基苯磺酸 (40.3 mmol), 加入在 250 mL 圆底三口烧瓶中, 通入氮气保护。再加入 150 mL DMAc, 27 mL TPP 和 22 mL Py 的混合溶液, 搅拌下升温至 75 °C 反应 30 分钟后, 继续升温至 115 °C 反应 5 小时。减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 和 Py 溶剂。将浓

缩液倒入大量丙酮中进行沉淀, 过滤后分别使用丙酮和乙醇洗涤沉淀 3 次以上。所得粗产物在真空烘箱中干燥, 然后再重新溶解于少量蒸馏水中进行酸化, 旋转蒸发除去水分得固体产物, 烘干后使用乙醇浸泡洗涤几次。最后真空烘箱中干燥直到质量不再减少, 获得 6.32 g 橙色化合物 **P64**, 产率 65%。IR: 3066, 1670, 1595, 1534, 1446, 1406, 1307, 1222, 1181, 1118, 1030, 1005, 848, 751, 703, 682, 633, 608, 573. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) = 10.75 (s, 4H), 8.82 (s, 2H), 8.78 (s, 4H), 7.80 (d, 8H), 7.63 (d, 8H).

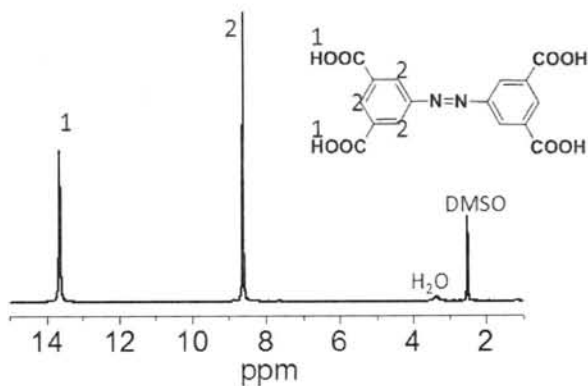


图 2.41 化合物 13 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

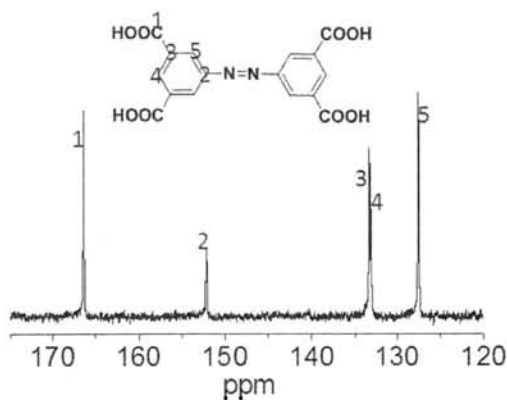
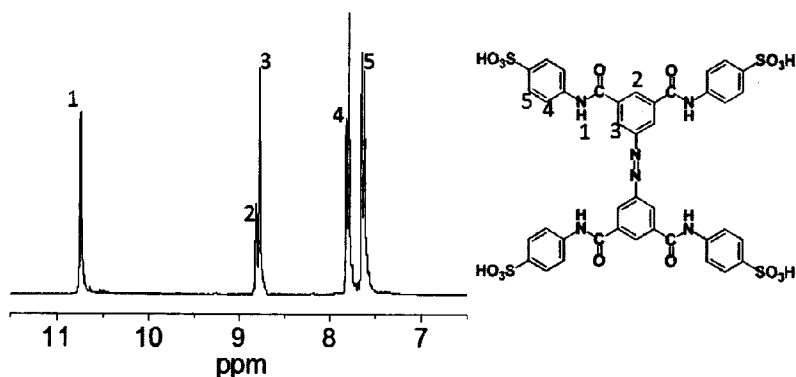
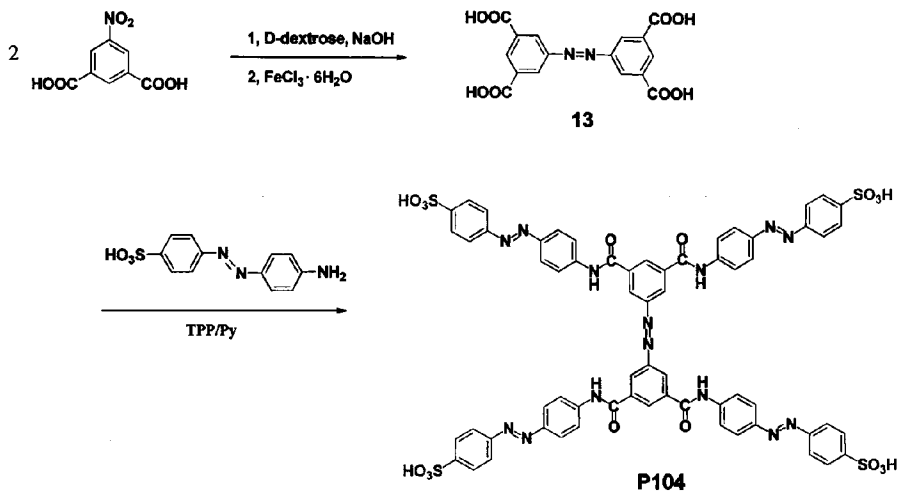


图 2.42 化合物 13 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

图 2.43 化合物 13 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及峰归属 ($\text{DMSO-}d_6$)

化合物 P104 的合成步骤:



化合物 P104: 在 500 mL 圆底三口烧瓶中加入对氨基偶氮苯磺酸 12.34 g (44.5 mmol), 4.00 g 化合物 13 (11.2 mmol), 亚磷酸三苯酯 30 mL, 吡啶 25 mL 和 DMAc 250 mL, 通氮气保护, 磁力搅拌。溶液升温至 75 °C 反应 30 分钟, 继续升温至 115 °C 反应 6 小时。减压旋转蒸发除去过多的 DMAc 溶剂。将浓缩液倒入大量丙酮中进行沉淀, 过滤沉淀后使用丙酮和乙醇洗涤产物 3 次以上。所得粗产物在真空烘箱中干燥, 然后再重新溶解于少量蒸馏水中, 冰水浴下加入盐酸冰水溶液进行沉淀。0 °C 下静置一会后得到大量沉淀, 抽滤并用冰水洗涤几次, 所得固体先真空冷冻干燥, 然后再放入 60 °C 烘箱中真空干燥直到质量不再减少。最终获得 12.71 g 橘红色化合物 P104, 产率 82%。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) = 11.08 (s, 4H), 8.92 (s, 2H), 8.86 (s, 4H), 8.15 (d, 8H), 8.01 (d, 8H), 7.86 (d, 8H), 7.80 (d, 8H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) = 164.9,

152.4, 152.2, 150.8, 148.6, 142.6, 136.8, 127.2, 125.5, 124.2, 122.5, 121.2, 118.1.
 EI-TOF MS: calcd for (C₆₄H₄₆N₁₄O₁₆S₄) 1394.21; Found: *m/z* 696.40 (M-2H⁺),
 463.95 (M-3H⁺), 347.79 (M-4H⁺). Elemental analysis calcd (%) for C₆₄H₄₆N₁₄O₁₆S₄:
 C, 55.09; H, 3.32; N, 14.05; found: C, 54.98; H, 3.52; N, 13.97.

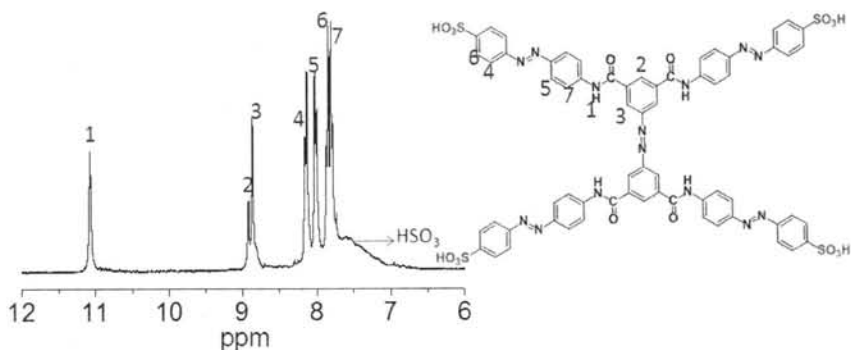


图 2.44 化合物 P104 的 ¹H-NMR 谱图及峰归属 (DMSO-*d*₆)

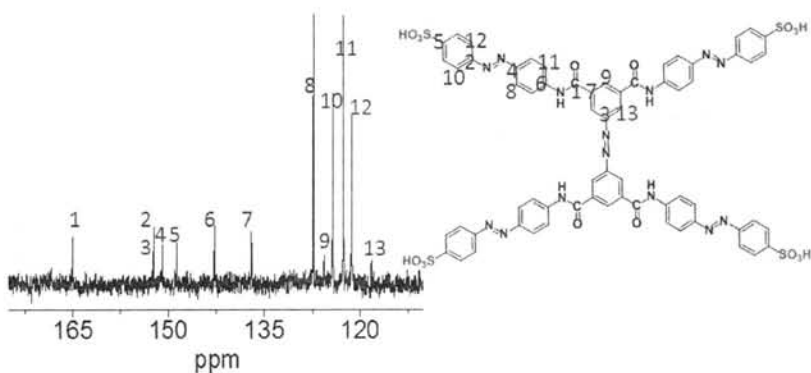


图 2.45 化合物 P104 的 ¹³C-NMR 谱图及峰归属 (DMSO-*d*₆)

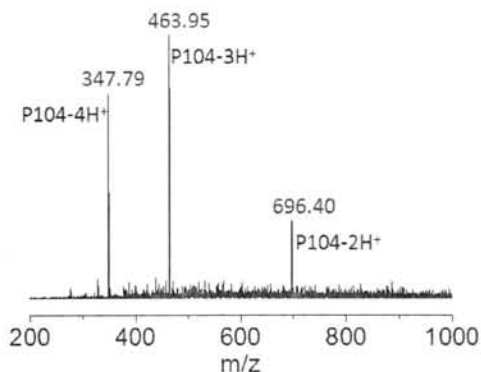


图 2.46 化合物 P104 的 ESI-TOF 质谱图

2.3 本章小结

本章设计合成了一系列全刚性多臂分子(P73, P72, P71, P83, P52C, P62C, P72C, P64, P104), 通过调节各臂的长短和在刚性臂的末端引入磺酸基团, 使目标合成分子具有不同的几何形状及对称性结构。根据目标产物的化学结构特征, 我们选择不同的化学反应方法进行合成。其中多位点反应核心甲酯保护与脱保护、羧基定量活化等方法被有效应用于此类全刚性多臂分子的合成。合成的系列分子经过核磁共振氢谱和碳谱、红外光谱、质谱等检测后, 表明我们已经成功得到目标全刚性多臂分子产物。下面的章节中我们将详细研究合成得到的系列分子在水中的超分子溶致液晶行为。

参考文献

- [1] Yamazaki N, Higashi F, Kawabata J. 1974. Studies on reactions of N-phosphonium salts of pyridines. XI. Preparation of polypeptides and polyamides by means of triaryl phosphites in pyridine [J]. *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed.*, 12: 2149-2154.
- [2] Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. 1975. Studies on reactions of N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts [J]. *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed.*, 13: 1373-1380.
- [3] Dimick SM, Powell SC, McMahon SA, et al. 1999. On the meaning of affinity: Cluster glycoside effects and concanavalin A [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 10286-10296.
- [4] Roosma J, Mes T, Leclere P, et al. 2008. Supramolecular materials from benzene-1,3,5-tricarboxamide-based nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 1120-1121.
- [5] Higashi F, Nishi T. 1986. Direct polyamidation with thionyl chloride in N-methyl-pyrrolidone [J]. *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, 24: 701-706
- [6] Washio I, Shibasaki Y, Ueda M. 2003. Facile synthesis of polyamide dendrimers from unprotected AB(2) building blocks [J]. *Org. Lett.*, 5: 4159-4161.
- [7] Washio I, Shibasaki Y, Ueda M. 2005. Facile synthesis of polyamide dendrimers from unprotected AB(2) building blocks: Dumbbell-shaped dendrimer, star-shaped dendrimer, and dendrimer with a carboxylic acid at the core [J]. *Macromolecules*, 38: 2237-2246.
- [8] Liu DB, Xie YY, Shao HW, et al. 2009. Using Azobenzene-Embedded Self-Assembled Monolayers To Photochemically Control Cell Adhesion Reversibly [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48: 4406-4408.
- [9] Westphal E, Bechtold IH, Gallardo H. 2010. Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photosensitized Discotic Liquid Crystals [J]. *Macromolecules*, 43: 1319-1328.
- [10] Wang CL, Wang XX, Wang XY, et al. 1999. A convenient method for dehydrogenation of symmetric hydrazo compounds [J]. *Synth. Commun.*, 29: 3435-3438.

第3章 C_3 对称和不对称刚性分子的溶致超分子液晶

3.1 前言

近年来超分子化学由于独特的分子识别、自组装和超分子功能性而受到了广泛而深入的研究,并被普遍应用于各个学科领域^[1-5]。作为超分子化学的一个重要研究分支,超分子液晶正在获得研究工作者们越来越多的关注,因为超分子液晶具有复杂而多级的超分子结构以及多重的功能性质,其为液晶功能材料的研究开辟了一条崭新的道路^[6-11]。通过结合超分子自组装的多级结构与液晶的独特性质(如分子有序和流动性),人们可设计获得各种各样具有理想性质的功能液晶材料^[7,12-14]。例如, Kato 等利用超分子液晶制备出多种低维离子导电材料^[15-17]。到目前为此,各种各样几何形状的超分子建造单元,如棒状、扇形、盘形、锥形及其他特殊形状分子^[18-24],已经被合成出来并成功用于构筑了热致超分子液晶。

三臂分子(C_3 对称或不对称)由于其分子臂的功能多样性及独特的超分子组装结构,近年来受到了研究工作者们广泛的关注^[25-28]。Meijer 与其合作者合成制备了 C_3 系列化合物,并深入研究了 C_3 化合物的超分子手性放大行为,他们基于 C_3 化合物的研究很好地洞察了有机共轭分子形成螺旋纤维的协同自组装机理,极大提升了人们对手性超分子自组装的“将军与士兵原则”的认识^[29-31]。此外, C_3 对称的分子也被应用于构建金属-有机框架(MOF),并在氢存储和气体分离等方面得到广泛应用^[32,33]。在柔性脂肪链段的协助下, C_3 型的分子还被用于组建热致超分子液晶,通过调控分子臂的结构单元可获得具有多重功能和广泛应用价值的液晶材料^[34-38]。然而,据我们所知目前还没有关于全刚性的三臂分子用于构建超分子液晶的报道。在先前的文献报道中,通过在分子外围引入离子基团,全刚性的盘形分子^[39]或板型分子(Chromonic 体系)^[40-43]在水溶液中表现出了独特的液晶有序行为。全刚性的三臂分子若在水中形成超分子液晶,将会带来更加奇特的结构或性质。因为,与含柔性链段的 C_3 型热致液晶分子和平板型的 Chromonic 液晶分子相比,分子臂末端带离子的全刚性三臂分子在水中自组装时,面临着如何填充分子臂间的巨大空隙空间的严峻挑战。为了尽量减少疏水分子臂与水分子的接触,刚性的三臂分子必须创造出一些新奇的聚集体结构来形成溶致超分子液晶。

本章中我们基于上章合成的 C_3 对称或不对称的 P73、P72 和 P71 分子(图 3.1 给出了三种分子的化学结构式),研究了分子拓扑结构及离子分布(亲水性

质)对超分子自组装的影响。研究发现, P73、P72 以及 P73/P71 的混合物在水中以意想不到的方式组装形成了三股螺旋的纳米微管, 并在高浓度的水溶液中排列形成了六方液晶结构, 而且刚性分子形成的超分子纳米微管和液晶结构在水溶液中十分稳定, 很难受到浓度变化的影响, 这点与传统的柔性溶致液晶分子截然不同。此外, 形成的超分子液晶不仅具有手性对称破缺的特性, 而且简单的剪切就能使其宏观取向, 进而呈现各向异性的离子电导率。

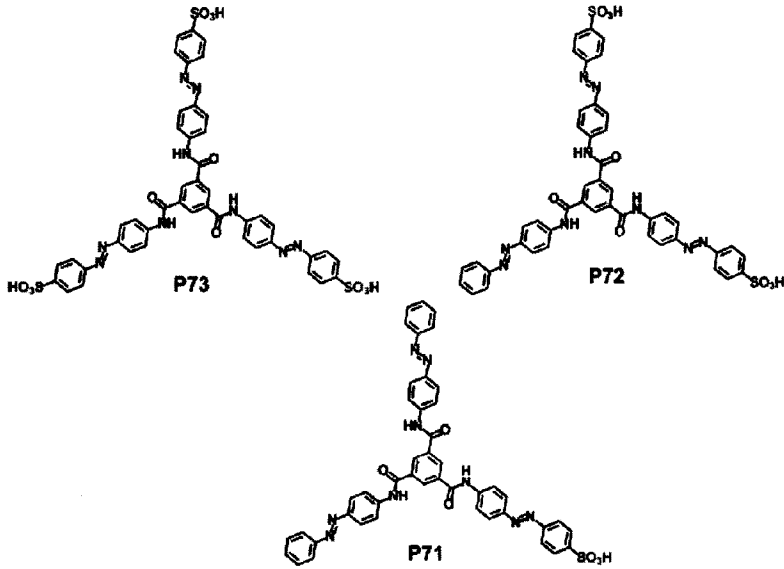


图 3.1 化合物 P73, P72 及 P71 的化学结构式。

3.2 实验部分

3.2.1 实验样品

合成的 P73, P72, P71 分子, P73 分子与吡啶摩尔比 1/2 的络合物, P73 与 P71 分子摩尔比为 1/1 的混合物, 溶解于去离子水中, 配制不同浓度。

3.2.2 实验仪器及方法

偏光显微镜测试 (POM): 使用奥林巴斯 (Olympus) BX-51-P 显微系统。偏光显微照片的拍摄选用了偏振附件 U-CPA*, 全波长补偿片采用 U-TP530, 波长为 530 nm。

紫外圆二色测试 (UV-CD): 在 Jasco J-810 紫外圆二色光谱仪 (Jasco 日本

分光株式会社)上进行。扫描波长范围 500-180 nm, 分辨率 0.5 nm, 样品层厚度约为 3 μm 。

傅里叶红外光谱表征 (FT-IR): 在 Bruker 公司 TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪上进行。探测器为 MCT, 扫描 64 次, 分辨率设为 4 cm^{-1} 。液体样品的检测使用两片硒化锌红外窗口压片固定。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$, 300 MHz): 在 Bruker 公司的 AVANCE 300 核磁共振谱仪上进行, 以氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6)或重水 (D_2O) 为溶剂。

透射电子显微镜 (TEM): 在 JEM-2100F (JEOL, 日本电子株式会社) 电子显微镜上观测, 加速电压为 200 kV。样品溶液滴在测试铜网上自然干燥。

离子电导率: 液晶的离子电导率测试在上海辰华仪器有限公司的 CHI660C 上进行, 使用交流阻抗谱方法获得超分子液晶的离子电导率。

小角和宽角 X 射线散射 (SAXS 和 WAXD): 同步辐射小角和宽角 X 射线散射实验在合肥国家同步辐射实验室的 X 射线衍射与散射实验站上进行, 采用 Mar345 成像板探测器, 像素点个数为 2300 \times 2300, 像素点尺寸为 150 μm , 同步辐射光源 X 射线波长为 0.140 nm。由于成像板尺寸限制, 在一个样品到探测器距离下, 不能同时获得小角和宽角散射信号。我们分别设置样品到探测器的距离为 400 mm 和 200 mm 以获得小角和宽角散射信号, 期间取向样品固定在测试台上不动。常规光源的小角 X 射线散射实验在本课题组自行搭建的 X 射线散射装置上进行。光源为 30 W 微型 X 射线源 (Incoatec, GmbH), X 射线波长为 0.154 nm, 探测器为二维多丝正比室探测器 (Bruker Hi-star), 像素点个数为 1024 \times 1024, 像素点尺寸为 105 μm , 样品到探测器距离使用二十二酸银盐标定为 780 mm。二维小角和宽角 X 射线散射图案使用 Fit2D 软件进行积分等处理, 获得散射强度与散射矢量关系的一维曲线, 其中散射矢量 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ 为散射角, λ 为入射 X 射线的波长。

3.3 结果与讨论

3.3.1 溶致超分子液晶行为

为了研究刚性三臂分子末端离子分布及反离子对超分子液晶行为的影响, 我们选择了三种纯样 P73, P72 和 P71 分子体系, 一种 P73 分子与吡啶的络合物体系 P73-Py (摩尔比为 1/2), 以及一种 P73 分子与 P71 分子的混合物体系 P73/71 (摩尔比为 1/1) 作为研究对象。通过配制这五种分子体系不同浓度的水溶液, 在偏光显微镜的观察下, 确定了它们的液晶行为并总结在图 3.2 中。研

研究的五种分子体系中, 仅有 P71 分子体系不能形成液晶相, 因为其在水中的溶解度非常低, 远小于 1 wt%。其余四种溶致体系随着样品浓度的增加, 逐渐呈现三种状态, 如图 3.2 中的实物照片 a, b 和 c 所示, 分别为极低浓度区的溶液状态 (偏光显微镜下观察, 无双折射现象); 中等浓度区的液晶相 (呈现双折射现象, 可以流动); 以及高浓度区的凝胶状态 (无法流动)。

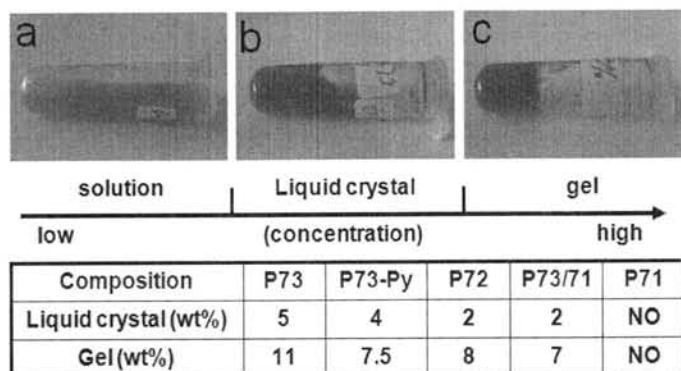


图 3.2 室温下各种分子体系在水中的液晶相行为。a, b 和 c 分别为溶液, 液晶和凝胶的实物照片。P73-Py 代表 P73 分子与吡啶摩尔比为 1/2 的络合物, P73/71 代表 P73 与 P71 分子摩尔比为 1/1 的混合物。

图 3.3 给出了各分子体系水溶液的偏光显微镜照片, 左边一列分别为四种溶致液晶体系 P73, P73-Py, P72 和 P73/71 的流动相, 而右边一列为对应体系的凝胶相。四种液晶流动相及凝胶相都具有较为相似的偏光显微图片, 流动液晶相呈现“虎皮”一样的液晶织构, 而凝胶相呈现“细绳”状织构。这些相似的液晶织构暗示它们可能具有类似的液晶结构。此外它们的凝胶相在剪切的作用下, 极易形成取向结构, 图 3.3b, d, f 和 h 中的取向结构都是因为样品制备过程中引入了简单的剪切而造成的。取向结构的形成对于制备低维度的液晶功能材料具有重要的意义, 相信这些液晶凝胶体系极易取向的特性将会为它们成为低维度的功能材料奠定基础。

对比图 3.2 中各种体系的相行为浓度区间, 发现 C₃ 对称的 P73 分子具有较高的液晶形成浓度和凝胶浓度 (5 wt% 和 11 wt%); 而随着外围离子的减少, P72 分子的液晶浓度和凝胶浓度有所降低 (2 wt% 和 8 wt%); 进一步的减少外围离子, C₃ 非对称的 P71 分子甚至不能在水中形成液晶。这说明三臂刚性分子的外围离子数目对液晶的形成具有显著的影响作用。混合物 P73/71 体系的液晶和凝胶形成浓度分别为 2 wt% 和 7 wt%, 与 P72 体系的 2 wt% 和 8 wt% 相当, 考虑到两个体系具有相同的平均外围离子数目和不同的外围离子分布, 也即是说, 三臂分子外围的亲水基团密度对其液晶的形成具有决定意义, 而臂末端的离子分

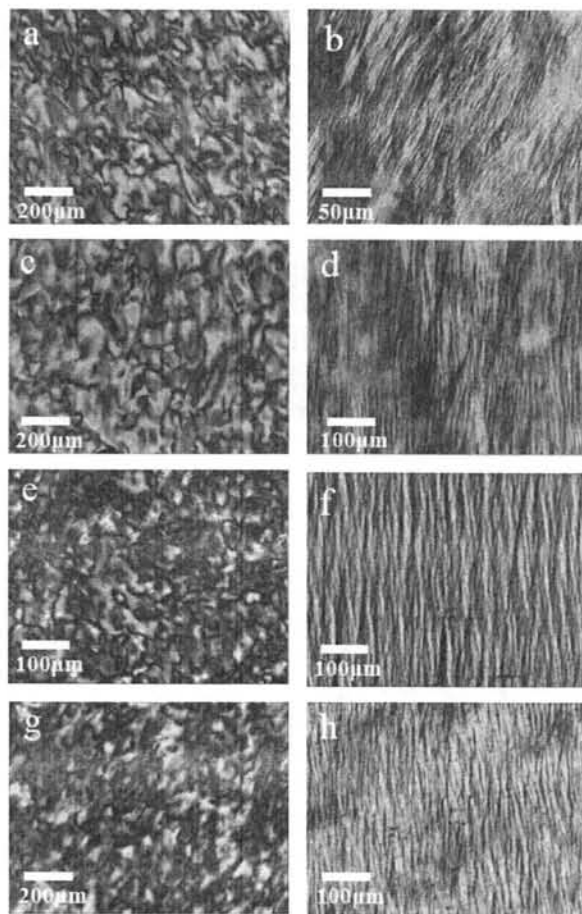


图 3.3 各分子体系水溶液的偏光显微镜照片。a, b 分别为 P73 体系在 7 wt% 和 13 wt% 的浓度；c, d 为 P73-Py 体系在 5 wt% 和 8 wt%；e, f 为 P72 体系在 5 wt% 和 8 wt%；g, h 为 P73/71 体系在 3 wt% 和 8 wt% 的浓度。

布并不会显著改变其液晶的自组装行为。此外，络合物体系 P73-Py 由于磺酸络合了吡啶盐，导致液晶和凝胶形成浓度都有所降低（4 wt% 和 7.5 wt%），而其偏光显微镜照片与 P73 体系的十分相似，表明通过改变磺酸络合离子的种类，在不改变液晶结构的条件下，可以调节液晶和凝胶的形成浓度，这对于制备特殊功能性质以及响应性的液晶材料具有重要意义。

3.3.2 超分子液晶结构测定（SAXS 和 WAXD）

为了确定这些溶致液晶体系的相结构及超分子组装结构，我们使用小角和宽角 X 射线散射对其进行了研究。图 3.4 为研究的四种液晶体系在各自凝胶浓度点的小角 X 射线散射一维和二维图，图中四种液晶体系都显示了较为相似了

小角散射信号。从二维散射图上看，每种液晶体系都呈现了三个明显的散射环。与二维散射图对应的一维积分曲线表明这三个明显的散射峰都具有 $1:3^{1/2}:2$ 的 q 值（散射矢量）比例，此外在 q 值比例为 $7^{1/2}$ 的位置还存在一个不起眼的散射峰，这些小角散射特征表明研究的所有液晶体系都具有六方对称的相结构，三个明显的散射峰分别对应六方相结构中的 (10), (11) 和 (20) 晶面。

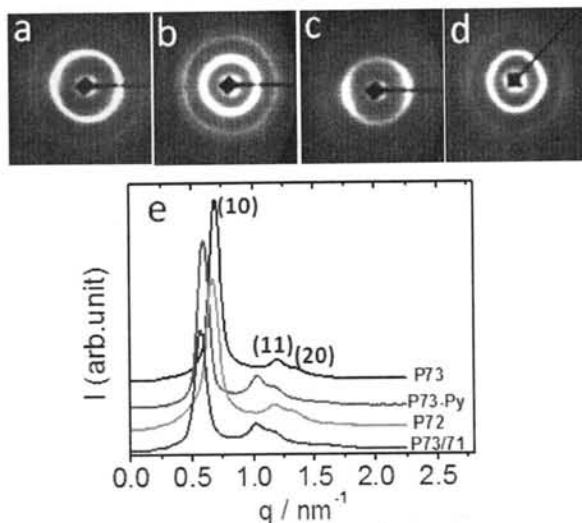


图 3.4 室温下各液晶体系的小角 X 射线散射花样及一维积分曲线。a, b, c, d 分别为 P73 (13 wt%), P73-Py (10 wt%), P72 (12 wt%), P73/71 (10 wt%) 液晶体系的二维小角散射图, e 为对应散射的各自一维积分强度曲线。

如前所述，在研究的各分子体系中，浓度的改变导致了溶致体系三种状态的存在。为了了解浓度的变化对液晶相结构的影响，我们测试了各样品体系在不同浓度下的小角 X 射线散射。图 3.5 给出了四种样品体系的小角散射曲线随浓度的变化，从图中可以看出，研究的四种样品体系都显示了相似的变化趋势。随着样品浓度的降低，一阶散射峰 (10) 和 (11) 逐渐展宽，而二阶峰逐渐减弱，表明六方对称的长程有序逐渐降低或相关长度逐渐减少。在此，我们暂不考虑散射峰强的变化指示的液晶结构改变，因为浓度的改变本身就会导致散射强度的变化。虽然随着浓度的降低，各液晶体系的六方对称性有所削弱，但是在整个液晶浓度范围内，六方对称的结构基本都被保持下来。这一平缓的结构变化特征及前述的偏光显微镜照片都与 Chromonic 液晶相中的 P 相极为相似。Chromonic 体系中的 P 相是由圆柱堆砌而成的六方柱状相，因此我们推测，这里研究的四种液晶体系也很可能是由圆柱排列而形成的六方柱状相。当然，这一推断还需进一步的实验证据。除上述变化特征外，四种样品体系的散射曲线还有一个明显的变化趋势，即是随着样品浓度的降低，(10) 峰位逐渐向 q 值减

小的方向移动。在六方相结构中，(10) 峰的 q 值经过换算可以获得相邻柱间距 a ，换算公式为 $a = 4\pi / \sqrt{3}q$ 。所以，随着样品浓度的降低， q 值的减小暗示了六方相柱间距的增大。

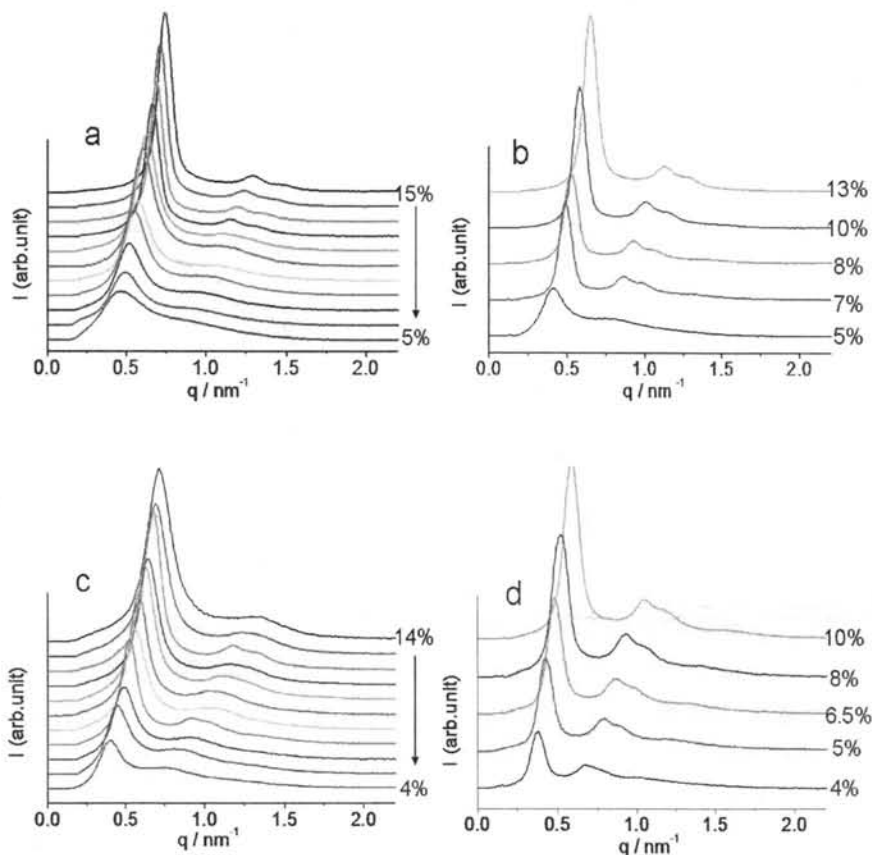


图 3.5 室温下各液晶体系的小角 X 射线散射曲线随浓度的变化，a，P73 分子体系；b，P73-Py 体系；c，P72 分子体系；d，P73/71 体系。

为了更清晰地展示研究体系的六方相柱间距随浓度变化的关系，我们将由图 3.5 统计得到的柱间距 a 对浓度 c 作图。如图 3.6A 所示，研究的四种液晶体系都显示了极为相似的 $a-c$ 变化规律，随着样品浓度的增加，柱间距逐渐缩短，且表现上呈现双曲线型的变化趋势。在研究的整个液晶浓度区间内， a 值变化的跨度也非常大，从约 19 nm 缩短至约 10 nm，这表明此类溶致液晶体系的六方相结构十分稳定，很难受到浓度变化的影响。这一结构特征与传统溶致液晶（含柔性链段）的截然不同，通常传统溶致液晶的结构随样品浓度变化而发生显著改变^[52]。从另外一个角度来看，我们可以调节六方相柱间距而不改变六方对称结构，这对于功能液晶材料的性质研究及功能化实现是十分有利的。既然

在一定的浓度区间内，六方相结构能稳定存在，那么基于六方晶格的对称性，柱间距 a 可能与 $c^{-1/2}$ 存在线性关系，具体推导过程详见 3.3.4 节。因此我们将 a 对 $c^{-1/2}$ 作图以验证我们的想法。如图 3.6B 所示，四种液晶体系确实都显示了良好的 $a-c^{-1/2}$ 线形关系，这也反过来证明了我们推断的正确性。此外，基于这种线形关系，拟合直线后我们可以获得形成六方柱状相的分子参数，将在 3.3.4 节中详细讨论。

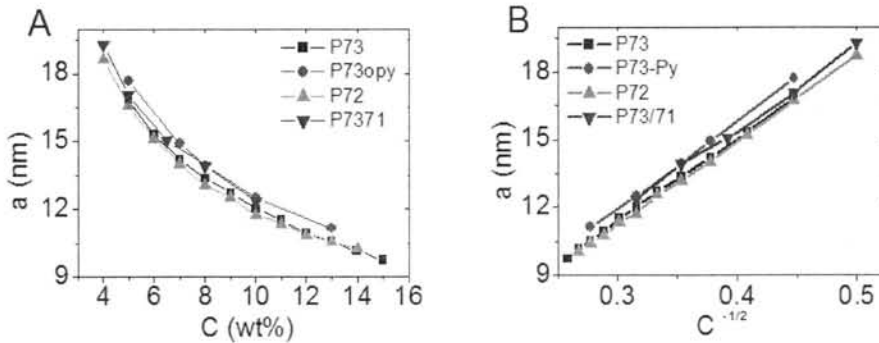


图 3.6 各六方液晶相柱间距随浓度变化的关系曲线，A， $a-c$ 关系曲线；B， $a-c^{-1/2}$ 关系曲线。

通过小角 X 射线散射的检测，我们确定了所研究的四种液晶体系的六方柱状相结构。为了进一步了解六方相圆柱的内部组装结构，我们测试了取向样品的小角和宽角 X 射线散射。与前述的小角散射的测试结果一样，研究的四种液晶体系都显示了极为相似的宽角散射花样。图 3.7a, b, c 分别为取向样品的小角，宽角和局部放大的中角区二维 X 射线散射花样，图中双箭头指示了剪切方向。在图 3.7a 中，三个主要的小角散射峰 (10), (11) 和 (20) 都出现在了垂直于剪切方向上，表明剪切作用使圆柱平行于剪切方向取向。与此同时，在平行于剪切方向上出现两个尖锐的宽角散射弧 (图 3.7b)，这一宽角散射特征表明在沿圆柱的长轴方向上存在长程有序结构。通过对二维散射花样进行一维积分处理后，我们获得了四种液晶体系的一维宽角散射曲线，如图 3.7d 所示。四种液晶体系都显示了几乎一样的宽角散射曲线，表明它们具有相同的圆柱内部分子组装结构。在图 3.7d 中， q 值位于 18.6 nm^{-1} 的散射峰对应周期长度约为 0.34 nm ，与苯环 pi-pi 共轭堆叠的距离一致，表明沿圆柱长轴方向上的层间周期距离为 0.34 nm 。值得一提的是，在传统溶致液晶 (含柔性链段) 体系中，宽角区域的散射信号通常是弥散的散射峰，暗示了分子间的短程有序性，这里研究的全刚性分子的四种液晶体系却显示了尖锐的宽角散射峰，表明其分子间有序性为长程有序。

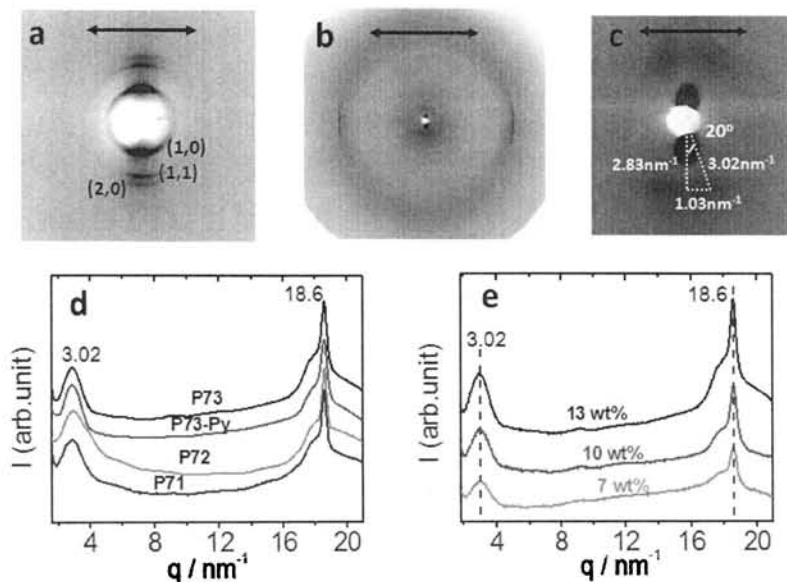


图 3.7 取向样品的 X 射线散射二维图 (双箭头指示剪切方向), a, 小角区域; b, 宽角区域; c, 局部放大的中等角度区域。d, 各液晶体系宽角区域的一维积分曲线, P73, 13 wt%; P73-Py, 10 wt%; P72, 12 wt%; P73/71, 10 wt%。e, P73 分子体系在不同浓度点的宽角一维散射曲线对比。

除上述散射特征外, 取向样品在中等角度区域还出现了四个喷涂样式的散射点, 如图 3.7c 所示, 如此的散射花样通常暗示体系中存在螺旋结构 (紫外圆二色光谱的检测进一步证实了螺旋结构的存在, 详见 3.3.3 节)。通过一维积分处理, 我们确定了螺旋散射信号与小角散射峰成 20° 夹角 (或与宽角散射峰成 70° 夹角), 且散射峰位于 $q = 3.02 \text{ nm}^{-1}$ 处。因此, 在倒易空间中螺旋信号在圆柱长轴方向上的投影为 $3.02 \times \cos(70^\circ) = 1.03 \text{ nm}^{-1}$, 代表了实空间中的周期距离为 6.10 nm 。而前面我们已经知道柱内部的层间周期距离为 0.34 nm , 所以一个螺旋周期将包含 $6.10/0.34=18$ 层分子。此外, 为了研究样品浓度的变化对螺旋结构的影响, 我们测试了 P73 分子体系在不同浓度点的宽角散射曲线。如图 3.7e 所示, 3.02 nm^{-1} 处螺旋周期及 18.6 nm^{-1} 处的层间周期距离并不会随浓度的改变而发生变化。而通过前面的 SAXS 检测, 我们知道随着样品浓度的降低六方相柱间距逐渐增大。也即是说, 螺旋周期信号来源于圆柱内部的有序结构, 而与柱间有序性无关。

总结 SAXS 和 WAXD 的研究结果, 我们发现在较宽的浓度范围区间内, 所研究的液晶体系都存在较为稳定的六方相结构及分子组装结构, 尤其是分子组装结构几乎不受样品浓度变化的影响。这与传统的溶致液晶体系存在明显的差异。这类全刚性分子的溶致液晶对浓度变化不敏感的特性将是它们作为功能液

晶材料的巨大优势。

3.3.3 螺旋超分子自组装及相互作用力

如前所述, WAXD 结果揭示了在研究的液晶体系中存在螺旋结构, 为了进一步证实螺旋结构的存在, 我们对样品进行了紫外圆二色性 (CD) 的检测。如图 3.8a 所示, 研究的四种液晶体系都呈现了明显的 CD 信号, 在 330 nm 和 375 nm (交叉点为 350 nm) 处分别出现了正的和负的科顿效应 (Cotton effect), 表明研究的液晶体系中存在手性螺旋结构。值得一提的是, 如果我们以第一个长波科顿效应吸收的正负号代表 CD 信号的正负, 那么对于同一样品体系, 不同批次的检测结果将有可能获得正的或负的 CD 信号, 图 3.8a 仅给出了挑选过后的各样品体系的 CD 谱图。为了更清楚地呈现这一特别的 CD 信号现象, 我们以 P73 分子体系为例, 分别测试了其浓度为 2 wt%, 5 wt% 和 8 wt% 的样品。如图 3.8b 所示, 同一浓度的样品测试不同批次将随机呈现正的或负的 CD 信号谱图, 图中的编号 (1) 和 (2) 代表了不同批次的测试结果。考虑到我们这里研究的几种分子结构中都不含手性基团, CD 信号的呈现说明研究的液晶体系中具有手性对称破缺的性质。根据文献报道, CD 信号的正负与超分子结构的手性密切相关^[44-46]。而我们的液晶体系中同时出现了正和负的 CD 信号, 也即是说体系中同时存在左手和右手螺旋的超分子组装结构, 手性对称破缺的行为具有自发性和无法预知性^[45-49]。我们相信进一步的研究若能调控超分子组装的手性, 将是一个十分有意义的工作。

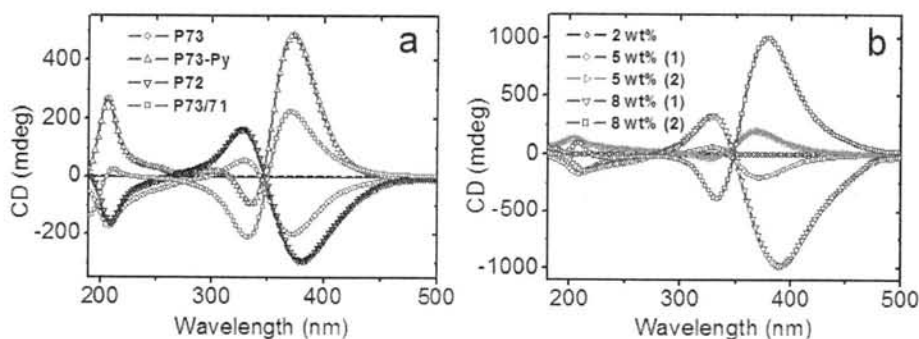


图 3.8 a, 各分子体系在不同浓度点的紫外圆二色光谱, P73: 5 wt%; P73-Py: 8 wt%; P72: 6 wt%; P73/71: 5 wt%。b, P73 体系在不同浓度点的紫外圆二色光谱图, (1) 和 (2) 代表了不同的测试批次。

此外, 我们还注意到在浓度为 2 wt% 的样品中并不显现 CD 信号 (图 3.8b)。在 P73 样品体系中, 2 wt% 的浓度远低于其液晶形成浓度 5 wt%, 换句话说, 此

时溶液中不存在液晶有序结构。那是否存在超分子聚集体呢？为了回答这一问题，我们测试了 P73 分子在重水和 DMSO-d₆ 中的核磁共振氢谱，见图 3.9。结果表明在 DMSO 溶剂中 P73 以分子状态溶解，显示分离的共振吸收峰，而在水中 1.5 wt% 的浓度下 P73 分子仍然以超分子聚集体的形式存在，显示一个展宽的共振吸收峰。因此，在低浓度下可能仍然存在超分子螺旋聚集体，但却不显示 CD 信号（也即是说不存在宏观手性），这很可能是由于非手性分子形成手性组装体的外消旋作用所导致。换句话说，液晶的超分子手性对称破缺与其液晶有序结构密切相关，液晶有序可能导致宏观手性组装体的出现，这为仅由非手性分子出发制备手性液晶功能材料提供了思路。

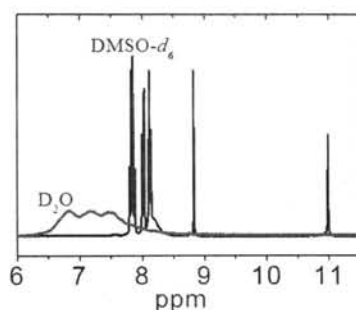


图 3.9 P73 分子在重水 D₂O 和 DMSO-d₆ 中的核磁共振氢谱，样品浓度都为 1.5 wt%。

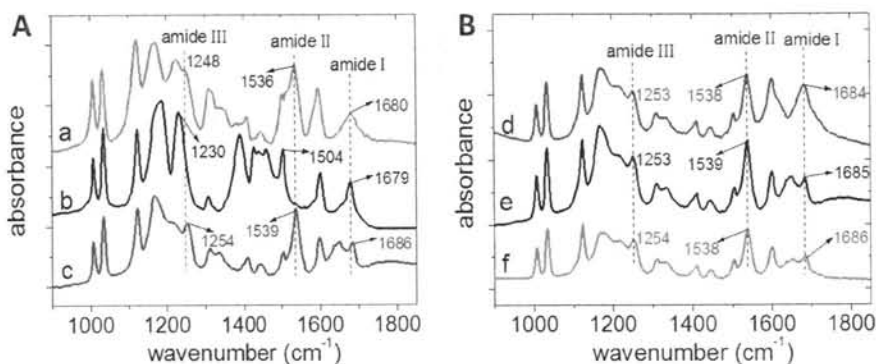


图 3.10 A, P73 分子在固体状态 (a), 重水中 (7 wt%) (b), 和水中 (7 wt%) (c) 的傅里叶变换红外吸收光谱。B, P73 分子在 pH 为 2 (d), 7 (e) 和 12 (f) 的水溶液中的红外吸收光谱图，样品浓度都为 7 wt%。

众所周知，超分子组装体的形成与超分子相互作用力密不可分。从前面的 WAXD 研究结果中，我们知道苯环的 pi-pi 共轭叠加普遍存在于研究的超分子圆柱组装体中，并由此导致了圆柱内部堆叠层间距为 0.34 nm。从我们研究分子的化学结构式来看，它们属于均苯三酰胺类化合物。在水体系中，除了苯环共

轭相互作用外, 酰胺键参与形成的氢键以及离子键等都有可能耦合在形成的超分子组装体中。根据文献报道, 酰胺氢键的方向性对均苯三酰胺类化合物形成螺旋超分子组装体具有不可推卸的责任^[53,45,30]。在我们研究的溶致液晶体系中同样存在超分子螺旋组装结构, 那么酰胺氢键如何形成? 以及它们又受哪些因素的影响呢? 为此我们测试了 P73 分子在不同样品状态下的红外吸收光谱。如图 3.10A 所示, a, b, c 三条曲线分别给出了 P73 分子在固体, 重水和水中的红外吸收光谱。吸收谱中明显出现了酰胺键的三个吸收带, 在谱图中我们以虚线标注为 amide I, amide II 和 amide III, 分别依次代表了 C=O, N-C=O 和 C-N 伸缩振动吸收峰。将曲线 b, c 与 a 对比, 发现在谱图 b 中三个酰胺吸收带都向低波数方向移动, 而在谱图 c 中三个吸收带都向高波数方向移动, 表明酰胺键与水分子或离子存在相互作用。为了进一步了解酰胺氢键是否受水中离子的影响, 我们测试了 P73 分子水溶液在不同 pH 值下的红外吸收光谱。图 3.10B 中的曲线 d, e, f 分别给出了 P73 分子在 pH 为 2, 7 和 12 的水溶液中的红外吸收光谱, 样品浓度都为 7 wt%。从图中可以看到, 在不同的 pH 值下, 酰胺的三个吸收带位置几乎不变, 也即是说 pH 值的变化很难影响酰胺氢键的状态。因此我们推断, 超分子组装体中的酰胺氢键很可能是由分子间的酰胺键相互形成或与水分子形成, 而不是与离子基团形成。

3.3.4 超分子组装结构计算

通过上述研究结果, 我们对三臂刚性分子的液晶结构及相互作用有了一定的了解, 为了进一步确定其超分子组装的分子模型, 下面将进行结构的定量计算与分析。首先, 从我们研究分子的化学结构式来看, 其中含有偶氮这一存在顺式和反式两种构象的基团, 顺式和反式偶氮苯构象将使分子具有不同的半径尺寸。为了确定我们研究的溶致液晶体系中顺式和反式偶氮构象的比例, 我们测试了 P73 分子在 DMSO-d₆ 溶剂中的核磁共振氢谱。图 3.11a 给出了具体谱图及峰位归属分析, 结果表明在常规条件下 P73 分子中仅存在反式偶氮构象, 顺式偶氮苯的共振吸收峰并未检测到, 其含量可以忽略。这一结果进一步被溶液样品的紫外-可见吸收光谱所证明。图 3.11b 给出了 P73 分子的水溶液在日光和黑暗状态下(与前面所有样品检测的条件相同)的紫外可见吸收光谱, 从图中可以看出, 在日光和黑暗条件下的吸收光谱基本完全一致, 仅在约 360 nm 处出现一个吸收峰, 对应于反式偶氮苯中的 π - π^* 转变。此外, 前面的 WAXD 研究结果表明研究体系中的超分子圆柱组装体由分子 pi-pi 共轭堆叠而成, 并呈现 0.34 nm 的层间距。考虑到偶氮苯中的反式构象是一种非共平面的分子构象, 很难想象其能以 0.34 nm 的层间距进行共轭堆叠。所以, WAXD 结果也间接地证明了

超分子组装体仅由反式构象的分子构建而成。

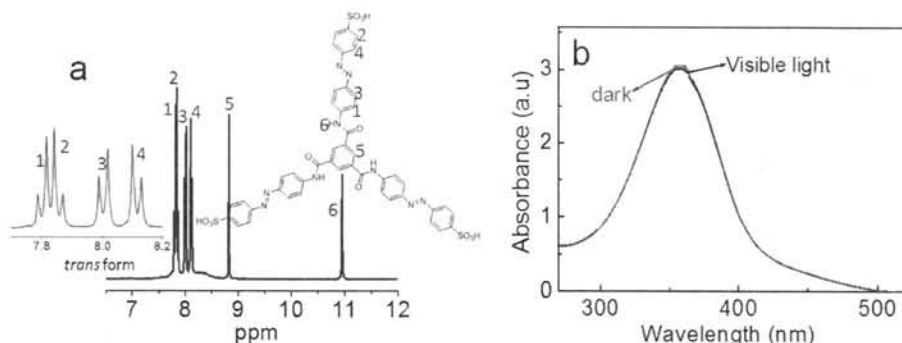


图 3.11 a, P73 分子在 DMSO-d₆ 溶剂中的核磁共振氢谱。b, P73 分子的水溶液 (7 mg/L) 在日光和黑暗状态下的紫外-可见光吸收谱图。

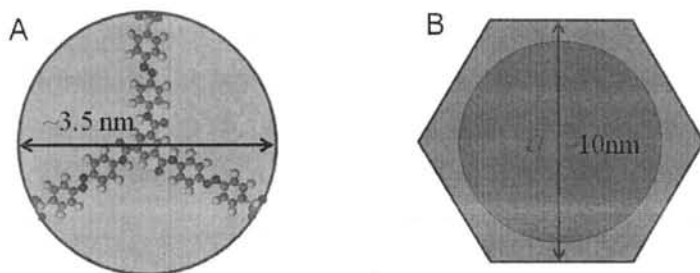


图 3.12 A, 单个 P73 分子的尺寸示意图。B, 六方柱状相液晶结构中的原胞示意图, 图中 $a = 2d_{10}/3^{1/2}$, 其数值大小等于六方相结构中相邻柱的中心间距。

确定了 P73 分子中的偶氮基团构象, 其单分子尺寸也就得以确定。图 3.12A 给出了单个 P73 分子的尺寸示意图, 反式偶氮构象分子的直径尺寸约为 3.5 nm。而 SAXS 检测却显示液晶六方相中的柱间距约为 10 nm, 远大于单个分子的直径尺寸, 如图 3.12B 所示。因此我们推测, 沿圆柱长轴方向上的投影面上的分子个数 (或者说圆柱内单层的分子个数) 不太可能是 1。那单层内的分子个数会是多少呢? 前面的 SAXS 研究结果表明, 在一定的浓度范围内, 研究的液晶体系能维持其六方柱状相结构, 且柱间距随浓度的降低而增大。因此根据六方柱状相结构的对称性, 我们可以推导出如下公式:

$$c = \frac{n \cdot M_w}{N_A \cdot V_{\text{cell}}} \quad (3-1)$$

其中, c 为样品的质量-体积浓度, n 代表了圆柱单层内的分子个数, M_w 为分子的摩尔质量, N_A 为阿伏伽德罗常数, V_{cell} 为高度为 0.34 nm 的单层原胞的体积 (如图 3.12B 所示)。水的密度以 1.0 g/cm³ 计算, 并且我们假设少量的溶质加

入并不会显著改变溶液的体积，因此质量-体积浓度 c 可以由实验中的质量百分数浓度推导获得。

又因为 $V_{\text{cell}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 h$ ， h 为单层厚度 0.34 nm， a 为柱间距（见图 3.12B）。

$$\text{所以 } c = \frac{n \cdot M_w}{N_A \cdot V_{\text{cell}}} = \frac{2n \cdot M_w}{\sqrt{3} N_A \cdot a^2 h} \Rightarrow a = \left(\frac{2n \cdot M_w}{\sqrt{3} N_A \cdot h} \right)^{1/2} c^{-1/2} \quad (3-2)$$

从式 (3-2) 中可以看出，柱间距 a 与浓度 $c^{1/2}$ 存在线形关系，并且直线的斜率与单层内的分子个数 n 有关。通过对实验结果进行 $a-c^{1/2}$ 的线形拟合，我们将可以获得形成超分子圆柱单层的分子个数 n 。表 3.1 给出了研究的四种液晶体系的拟合结果，从表中可以看出，四种液晶体系给出的 n 值都略小于 3。考虑到溶致液晶体系中不可避免地存在少量的自由溶剂 H₂O 分子，实际液晶体系中参与组装形成超分子结构的样品浓度应略大，式 (3-2) 表明 n 与 c 成正比例关系，所以实际液晶体系中的 n 值也应比拟合结果略大，因此我们推断单层内的分子个数 n 为 3。结合 P73 液晶体系在极高凝胶浓度下的柱间距来看，15 wt% 时约为 10 nm，远大于单个分子的直径 3.5 nm，进一步证明了这一推断的合理性。

表 3.1 不同样品体系圆柱内单层分子数目的拟合结果

样品体系	P73	P73-Py	P72	P73/71
n	2.58	2.41	2.72	2.75

3.3.5 电子密度分布图反演分析

为了获得更加直观的实空间中的六方液晶相图像，我们采用傅里叶变换对 SAXS 粉末散射花样进行了电子密度分布图的重构。关于溶致液晶体系的电子密度反演方法详见本论文的附录。对于二维有序的六方柱状相液晶，其电子密度的傅里叶重构具有如下通式：

$$\rho(xy) = \sum_{hk} F(hk) \exp[2\pi i(hx + ky)] = \sum_{hk} \sqrt{I(hk)} \exp[2\pi i(hx + ky) + i\varphi(hk)] \quad (3-3)$$

式中 $F(hk)$ 为结构因子， $I(hk)$ 代表相应晶面的散射强度， $\varphi(hk)$ 为相位角，其中 $F(hk) = \sqrt{I(hk)} \exp[i\varphi(hk)]$ 。从 (3-3) 式中可以看出，要进行液晶相的电子密度分布重构，需要知道两方面的数据，一是相应晶面的散射强度 $I(hk)$ ，二是

结构因子的相位角 $\varphi(hk)$ 。通常从实验测得的晶面散射强度经过 Lorentz 因子及多重性因子的校正后,便可用于电子密度分布函数 $\rho(xy)$ 的计算。而相角 $\varphi(hk)$ 一般不能从实验测试中获得,如何确定相位角 $\varphi(hk)$ 是 X 射线检测分析中的难点,目前我们已发展了一些方法用于相位角的确定,并成功应用于本论文中电子密度反演分析(详见附录)。下面将以 P73 分子的溶致液晶体系为例,简单阐述电子密度分布图的反演过程。

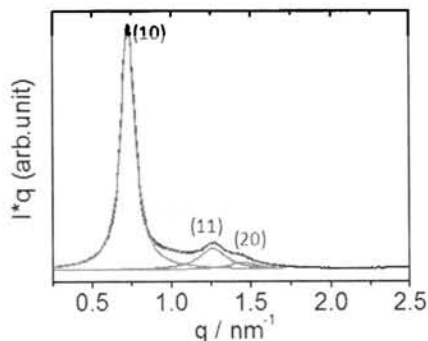


图 3.13 P73 分子体系在 13 wt%浓度下的小角散射曲线峰强拟合。

首先,在对样品进行 SAXS 检测后,获得其一维散射曲线,扣除背底散射后对各散射峰进行峰强拟合。图 3.13 给出了 P73 液晶体系的 SAXS 实验曲线及分峰拟合的曲线,拟合获得的三个小角散射峰 (10) (11) 和 (20) 叠加后很好地重现了实验曲线,说明了拟合结果的正确性。为了获得能用于电子密度分布函数计算的结构振幅,拟合获得的各散射峰强还需经 Lorentz 因子及多重性因子的校正,再通过模型验证法及溶胀法等方法确定相位角(具体方法详见附录),我们将获得用于电子密度反演的所有数据。表 3.2 给出了我们处理获得的用于反演 P73 液晶体系在 13 wt%浓度下的电子密度分布图的各项数据。把这些数据代入我们自主编写的 Matlab 程序中(见附录)后,我们将获得液晶体系的电子密度分布图。

表 3.2 反演 P73 液晶体系在 13 wt%浓度下的电子密度分布图的数据

(hk)	d spacing (nm)	$I(hk)$	$\varphi(hk)$	$a=10.48$ nm
(10)	9.08	1.00	0	
(11)	5.24	0.55	π	
(20)	4.56	0.35	π	

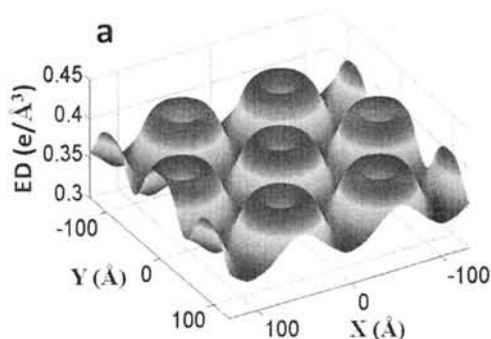


图 3.14 P73 液晶体系在 13 wt%浓度下的二维晶胞电子密度分布轮廓图。

图 3.14 为我们反演获得的 P73 液晶体系在 13 wt%浓度下的二维晶胞电子密度分布图。从图中可以看出，空心圆柱以六方排列形成溶致液晶相结构，图中蓝色区域电子密度较低 ($0.33 \text{ e}/\text{Å}^3$)，对应溶剂水相；红色圆环的电子密度较高，代表 P73 分子超分子组装形成的螺旋圆柱；而圆柱中心纳米孔电子密度介于之间，代表了超分子圆柱内部的水通道。前面我们已经提到，根据 SAXS 的检测结果，P73 液晶体系的六方相结构在较宽的浓度范围内都能稳定存在，随着样品浓度的改变，六方相呈现柱间距平缓改变的特征，与 Chromonic 液晶体系中的 P 相行为及其相似，而 P 相中的特征聚集体结构即为圆形柱子，因此之前我们便推断 P73 液晶体系中的六方相结构是由圆柱有序排列而形成的。这里的电子密度轮廓图进一步证明了前面推测的合理性，并更加直观地呈现了组装体空心圆柱的结构特征。另外，我们也反演了其他三种液晶体系的电子密度分布图，都呈现了与 P73 体系相似的电子密度轮廓图，这里便不再赘述。

3.3.6 超分子组装模型

综合前面的电子密度分布图，X 射线和 CD 检测结果以及超分子组装计算结果，我们已获得构建分子组装模型的数据，如三臂分子通过层层堆叠形成超分子圆柱，超分子圆柱具有螺旋构象，圆柱内单层分子个数为 3，电子密度轮廓图显示了圆柱形貌及结构尺寸。因此，我们提出了如图 3.15 所示的超分子组装模型示意图，图中红色圆点代表了分子外围的磺酸基团。如图 3.15b 的侧面图所示， C_3 对称的 P73 分子以三股螺旋的方式通过分子层层堆叠形成超分子圆柱组装体。组装模型的俯视图 3.15a 则显示了超分子圆柱具有玫瑰花样式的螺旋组装结构，螺旋圆柱直径尺寸约为 8.5 nm，柱中心孔尺寸约为 3 nm，代表了纳米孔水通道。值得一提的是，圆柱的直径 8.5 nm 与样品在极高浓度下的六方相柱间距 10 nm 十分接近，说明了所给的分子组装模型是合理的。此外，不管

是从组装模型的俯视图还是侧面图来看，螺旋结构既保证了三臂分子的苯环共轭堆叠（疏水相互作用引起），又使得外围离子基团发生错位，从而降低了静电排斥力。这样的超分子组装模式，协调了溶致液晶体系内部各种超分子相互作用力的竞争，实现了超分子聚集体的自我优化。另外从我们的检测结果来看，P72 及 P73/71 液晶体系同样具有与 P73 体系相似的超分子组装结构。如果说 C_3 对称的 P73 分子采取这样三股螺旋的超分子组装模式还可以让人理解的话，那么 C_3 非对称的 P72 分子及 P73/71 混合物体系同样采取类似的组装方式则让我们有些意外，相信三臂刚性分子这些特别的超分子组装结构与性质与其独特的分子结构密不可分。

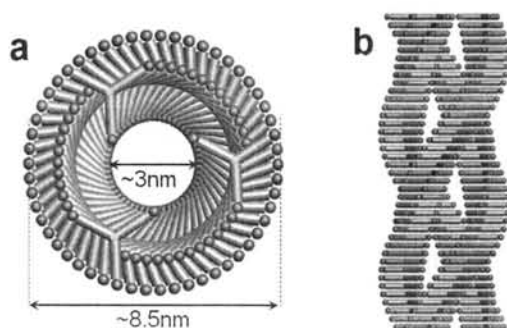


图 3.15 C_3 对称的 P73 分子超分子螺旋自组装结构示意图。a, 俯视图；b, 侧面图。

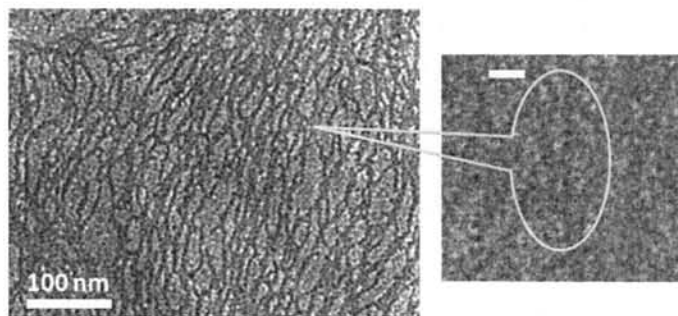


图 3.16 P72 分子体系的透射电子显微镜照片，右图为局部放大的电镜照片，白色标尺指示了 20 nm 的尺寸。

图 3.15 给出了三臂刚性分子在水中的超分子组装结构，这样的螺旋结构是否可以直接在实空间中观察到呢？为此我们对研究的几种液晶体系进行了透射电子显微镜（TEM）的观察，其中 TEM 样品的制备方法为将水溶液样品滴到测试铜网上，自然挥发后进行检测。研究结果表明 P72 分子体系的表征结果相对较好，因为我们需要测试低浓度的样品才能将超分子组装结构很好地分散开

来观察，而低浓度下 P72 分子体系仍然具有较好的长纤结构，P73 分子体系由于其水溶性较好，无法在低浓度下维持其长纤结构。当然，从样品的制备过程来看，TEM 测试时样品为干燥状态，此时的超分子聚集体结构可能与其在溶致液晶态时有所不同，但是液晶中的一些超分子结构特征是有可能被保持下来的。图 3.16 给出了 P72 分子体系的透射电子显微镜照片（样品浓度为 2 wt%），从图中可以看到大量的纤维状物质分散在测试铜网表面，纤维的直径约为 7 nm，与超分子组装模型的圆柱直径 8.5 nm 相当。另外 TEM 照片中的纤维似乎并不是完全均匀的实心结构，而是呈现分节的竹节状结构，这从局部放大的 TEM 照片中能更加清晰地看到。纤维分节的形貌可能是由于超分子圆柱的螺旋结构所引起。我们还注意到 TEM 照片中的纤维衬度较低，当然一方面这可能与有机物本身的电子密度较低有关，但是另一方面超分子螺旋圆柱较为的松散的组装结构更有可能是导致纤维衬度较低的主要因素。综上所述，通过 TEM 的表征，图 3.15 中提出的超分子组装模型进一步得到确认。我们相信，三臂刚性分子这一独特的超分子组装结构将会赋予其液晶体系特殊的功能性质。

3.3.7 溶致超分子液晶的导电性质

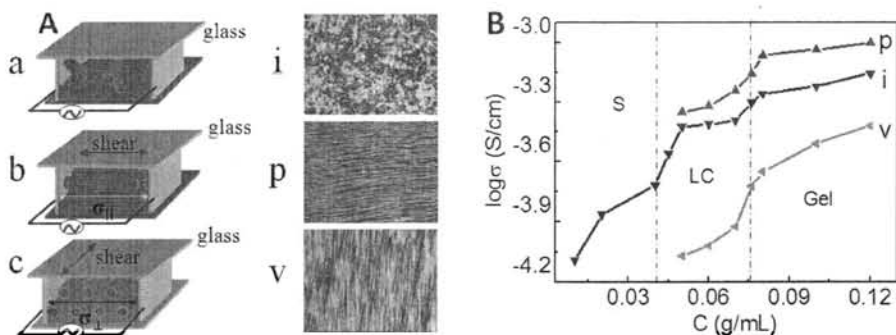


图 3.17 A, 样品的电导率测试示意图, 无规取向的样品 (a); 剪切方向平行 (b) 和垂直于 (c) 电导测试方向, 右边一列 (i), (p), (v) 对应描绘了样品在三种状态下的偏光显微镜照片。B, P73-Py 体系在不同浓度点及不同取向状态下的电导率, 剪切方向平行 (p) 和垂直 (v) 于电导测试方向, 无规取向的样品 (i)。

经过上述对刚性三臂分子溶致液晶结构的研究，我们知道三臂分子在水溶液中超分子组装形成螺旋圆柱，并有序排列形成六方相结构。而在超分子螺旋圆柱中，分子臂末端的离子基团以螺旋缠绕的方式有序分布，且圆柱中心存在纳米孔通道，这样的结构特征使其液晶体系极有可能呈现一些独特的功能性质，比如各向异性的离子电导率。因此我们以 P73-Py 体系为例，测试了其液晶在不同浓度点以及取向后在不同方向上的离子电导率。从样品的 SAXS 检测中我们

知道, 液晶样品在不受到明显的剪切作用时, 不发生宏观取向 (SAXS 呈现散射圆环); 而当受到剪切作用时, 六方柱状相出现宏观取向并且圆柱的长轴取向与剪切方向一致 (呈现 SAXS 散射弧)。根据液晶的这一取向特性, 我们将测试其在受到剪切作用之前和之后的离子电导率。电导率测试的装置示意图见图 3.17A, 图中左边一列 a, b, c 分别示意了测试无规取向样品, 测试方向平行于剪切方向和垂直于剪切方向时样品的取向状态, 而右边一列 i, p, v 则分别描绘了样品在三种取向状态下的偏光显微镜照片 (浓度点 8 wt%)。电导率测试方法使用交流阻抗 (AC) 法^[50,51], 在上海辰华仪器公司的 CHI660C 电化学工作站上完成, 扫描频率范围: 0.1 Hz—100 KHz, 加载电压: 0.005V。电导率获得公式为: $\sigma = d / (R_b A)$, 其中 d 为测试样品厚度, R_b 为本体电阻, A 为样品与电极接触横截面积。而 d/A (cm^{-1}) 为电池常数, 由 0.1 mol/L 的 KCl 水溶液标定获得。样品的本体电阻 R_b 由阻抗谱测试中的奈奎斯特 (Nyquist) 曲线得到。

图 3.17B 给出了 P73-Py 液晶体系在不同浓度点及不同取向状态下的离子电导率测试结果。从图中可以明显看出, 在液晶和凝胶浓度区, 剪切方向与测试方向一致时的电导率 (p) 明显大于剪切方向与测试方向垂直时的电导率 (v), 而不受剪切作用无规取向的样品的电导率 (i) 则介于两者之间。也即是说, 六方相中沿圆柱长轴方向上的离子电导率要大于其垂直方向上的电导率, 呈现各向异性的电导率特性。这样的导电特性从其形成液晶的超分子组装结构来看是可以理解的, 因为沿圆柱长轴方向上的离子分布具有更好的周期性和连续性。此外, 当样品浓度较低, 低于液晶的形成浓度时, 体系的离子电导率仅随浓度的降低而迅速减小 (S 区)。也即是说浓度较低无法形成六方液晶相时, 也就无法在剪切作用下实现宏观取向结构, 这也进一步证明了液晶六方相结构对宏观各向异性离子电导率特性的重要性。

3.3.8 讨论

我们研究的刚性三臂分子以独特的三股螺旋的组装方式在水溶液中形成空心圆柱, 并排列形成液晶六方相, 这样的超分子组装结构是三臂分子一种未见文献报道的全新的组装方式。在先前的文献中, 三臂分子通常是以单股螺旋的方式形成超分子圆柱 (圆柱内单层的分子个数为 1), 而且分子结构中通常包含柔性链段可以填补臂之间的空白区域^[29-31,58,27]。这里全刚性三臂分子三股螺旋的组装方式看起来似乎很奇特, 但是细想之后其实也很自然。众所周知, 传统的表明活性剂分子通常具有一个亲水的头部和一条或多条疏水的尾巴, 其在水中能自组装形成各种各样的纳米结构, 比如胶束、囊泡、微管等^[52]。图 3.15 中示意的螺旋空心圆柱实际上可以认为是一种微管。然而, 与传统表面活性剂不

同的是,传统的两亲性化合物通常以柔性的疏水尾巴聚集形成液态的微管壁,而这里全刚性的三臂分子并不能自由地将它们的疏水臂堆集在一起。为了尽量减少疏水臂与水接触的面积,同时又能保证臂末端的磺酸基团能均匀地分布在表面上,三股螺旋的堆叠方式似乎就成为刚性三臂分子的最佳选择。另外这里研究的 C_3 对称或非对称分子都属于均苯三酰胺类化合物,它们的超分子组装体中通常存在分子间酰胺氢键的相互作用,这也从红外光谱检测中得到印证。根据文献报道,酰胺氢键的方向性常常会诱导形成螺旋结构的组装体^[53,45,30]。如此看来,螺旋的堆叠方式就成为了三臂刚性分子自然而然的超分子组装行为。当然,毫无疑问三股螺旋的超分子组装结构受到体系中各种相互作用的耦合与竞争的调控,比如分散力,范德瓦尔斯力,亲水疏水相互作用,静电相互作用力等,这些超分子作用力间达到微妙的平衡后即出现了上述三股螺旋的超分子圆柱组装体。

在我们的体系中一个有趣的现象是溶致超分子液晶由非手性的分子组装形成,但却显示了宏观的手性特征。Meijer 教授研究组曾对 C_3 对称分子的超分子聚集体的手性放大行为作了深入的研究,他们的研究结果表明超分子聚集体的手性仅在加入一定量的含手性取代基的类似物后才会显现^[29-31]。前面已经提到,虽然三臂分子以连续的旋转堆叠形成了手性超分子圆柱,可是这并不足以使其液晶体系呈现宏观手性,因为非手性分子形成手性组装体通常具有数量相等的左手和右手螺旋圆柱,也即是呈现外消旋的特性。在我们的体系中观察到的宏观手性可能来源于超分子液晶体系中的协同相互作用,类似的相互作用也在其他手性对称破缺的超分子体系中观察到^[45,46,54,55]。由于协同相互作用,液晶体系中最先形成的某一手性的螺旋圆柱将会导致形成一个单手性的区域,这类似于在同样具有手性对称破缺性质的氯酸钠中观察到的首次播种与二次成核过程的自催化模式^[54,57]。然而,最先形成的螺旋圆柱的手性是随机出现的,因为单元分子是非手性的,其不具备手性方向的选择性。因此,我们将有可能获得左手或右手螺旋的超分子组装体,这也从镜像对称的 CD 曲线中得到印证(图 3.8b)。进一步地研究如何控制获得确定手性的液晶组装体,将会使仅由非手性分子出发制备单手性的液晶材料的设想成为可能。

我们所有的实验证据表明由三臂刚性分子形成的超分子螺旋圆柱十分稳固。从 X 射线散射的数据中我们知道,柱间距随浓度变化的同时圆柱内部结构几乎不发生变化,说明圆柱内的有序结构对柱间的相互作用并不敏感。而在传统的两亲性分子的液晶体系中,柔性的两亲分子的超分子结构对浓度变化敏感,其相结构随着浓度的改变而发生剧烈的变化。相比于柔性的两亲性分子的超分子行为主要受熵变的驱动,刚性三臂分子的超分子行为则主要受焓的驱动^[40-43]。

刚性臂间强烈的相互作用（如氢键， π - π 相互作用）赋予了超分子组装体坚固的结构。这种组装结构的坚固性不仅反映在对浓度变化的不敏感上，还体现在 C_3 非对称的P72分子具有与 C_3 对称的P73分子同样的超分子组装模式。从图3.15中可以看到， C_3 对称的P73分子可以很好地将磺酸离子均匀地分布在形成的超分子圆柱上，如果我们将P73组装体中的这种离子基团分布视为“完美分布”的话，那么非对称构型的三臂P72分子仅含两个磺酸基，其组装体中不可避免地引入了“离子缺陷”。显然，刚性三臂分子形成的超分子组装体对这种离子缺陷具有较高的容忍度，至少高达离子基团总数的三分之一。P73/71混合体系的研究结果进一步论证了这一事实，因为其同样具有与P73分子体系类似的超分子组装结构。既然刚性分子间强烈的相互作用赋予了超分子聚集体稳固的组装结构，那么我们将有可能在不改变三臂分子独特的组装结构的前提下，在分子的臂上引入某些功能基团，实现对液晶的各种功能化修饰。

3.4 本章小结

通过POM, XRD, CD, IR等研究手段，研究了 C_3 对称和不对称刚性分子在水中的自组装行为。发现刚性三臂分子在水中以意想不到的三股螺旋的组装方式形成纳米微管，并且在高浓度下纳米微管进一步排列形成六方液晶相结构。由于分子的刚性臂间存在很强的超分子相互作用，如酰胺氢键， π - π 相互作用等，组装形成的纳米微管非常稳定，一定程度的臂末端离子缺陷及浓度改变都不会破坏螺旋微管的组装方式，这无疑有利于液晶的进一步功能化修饰。此外，研究还发现由刚性三臂分子形成的溶致超分子液晶具有两个特殊的性质，一是形成的六方柱状相在剪切的作用能实现宏观取向，并呈现各向异性的离子电导率；二是非手性分子形成的六方液晶相具有手性对称破缺的性质，这可能源自于六方相形成过程中的柱间协同相互作用。这些有趣的研究结果不仅表明了刚性三臂分子在制备低维度离子导电材料及其他功能液晶材料方面具有重要应用价值，还预示着我们可以仅由非手性的分子制备出具有光学活性的液晶材料。

参考文献

- [1] Lehn JM. 1990. Perspectives in Supramolecular Chemistry - from Molecular Recognition Towards Molecular Information-Processing and Self-Organization [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29: 1304-1319.
- [2] Lehn JM. 2002. Toward self-organization and complex matter [J]. *Science*, 295: 2400-2403.
- [3] Lehn JM. 2007. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 151-160.
- [4] Leininger S, Olenyuk B, Stang PJ. 2000. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals [J]. *Chem. Rev.*, 100: 853-907.
- [5] Nguyen SBT, Gin DL, Hupp JT, et al. 2001. Supramolecular chemistry: Functional structures on the mesoscale [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98: 11849-11850.
- [6] Hoeben FJM, Jonkheijm P, Meijer EW, et al. 2005. About supramolecular assemblies of pi-conjugated systems [J]. *Chem. Rev.*, 105: 1491-1546.
- [7] Tschierske C. 2007. Liquid crystal engineering - new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1930-1970.
- [8] Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. 2006. Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 38-68.
- [9] Rosen BM, Peterca M, Huang CH, et al. 2010. Deconstruction as a Strategy for the Design of Libraries of Self-Assembling Dendrons [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 7002-7005.
- [10] Percec V, Holerca MN, Nummelin S, et al. 2006. Exploring and expanding the structural diversity of self-assembling dendrons through combinations of AB, constitutional isomeric AB(2), and AB(3) biphenyl-4-methyl ether building blocks [J]. *Chem. Eur. J.*, 12: 6216-6241.
- [11] Camerel F, Donnio B, Bourgogne C, et al. 2006. Tuning the thermotropic and lyotropic properties of liquid-crystalline terpyridine ligands [J]. *Chem. Eur. J.*, 12: 4261-4274.
- [12] Miller SA, Kim E, Gray DH, et al. 1999. Heterogeneous catalysis with cross-linked lyotropic liquid crystal assemblies: Organic analogues to zeolites and mesoporous sieves [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38: 3022-3026.
- [13] Xu YJ, Gu WQ, Gin DL. 2004. Heterogeneous catalysis using a nanostructured solid acid resin based on lyotropic liquid crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 1616-1617.
- [14] Sirringhaus H, Brown PJ, Friend RH, et al. 1999. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers [J]. *Nature*, 401: 685-688.

- [15] Yoshio M, Mukai T, Kanie K, et al. 2002. Layered ionic liquids: Anisotropic ion conduction in new self-organized liquid-crystalline materials [J]. *Adv. Mater.*, 14: 351-354.
- [16] Kato T. 2010. From Nanostructured Liquid Crystals to Polymer-Based Electrolytes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 7847-7848.
- [17] Ruokolainen J, Makinen R, Torkkeli M, et al. 1998. Switching supramolecular polymeric materials with multiple length scales [J]. *Science*, 280: 557-560.
- [18] Prehm M, Liu F, Zeng XB, et al. 2011. Axial-Bundle Phases - New Modes of 2D, 3D, and Helical Columnar Self-Assembly in Liquid Crystalline Phases of Bolaamphiphiles with Swallow Tail Lateral Chains [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 4906-4916.
- [19] Rosen BM, Wilson CJ, Wilson DA, et al. 2009. Dendron-Mediated Self-Assembly, Disassembly, and Self-Organization of Complex Systems [J]. *Chem. Rev.*, 109: 6275-6540.
- [20] Vera F, Barbera J, Romero P, et al. 2010. Orthogonal Action of Noncovalent Interactions for Photoresponsive Chiral Columnar Assemblies [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 4910-4914.
- [21] Lee HK, Lee H, Ko YH, et al. 2001. Synthesis of a nanoporous polymer with hexagonal channels from supramolecular discotic liquid crystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 2669-2671.
- [22] Yelamaggad CV, Shanker G, Rao RVR, et al. 2008. Supramolecular Helical Fluid Columns from Self-Assembly of Homomeric Dipeptides [J]. *Chem. Eur. J.*, 14: 10462-10471.
- [23] van Gorp JJ, Vekemans JAJM, Meijer EW. 2002. C₃-symmetrical supramolecular architectures: Fibers and organic gels from discotic trisamides and trisureas [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 14759-14769.
- [24] Belaïssaoui A, Saez IM, Cowling SJ, et al. 2012. Supramolecular Chiral Mesogenic Tripedes [J]. *Chem. Eur. J.*, 18: 2366-2373.
- [25] Lai LL, Hsu SJ, Hsu HC, et al. 2012. Formation of Columnar Liquid Crystals on the Basis of Unconventional Triazine-Based Dendrimers by the C₃-Symmetric Approach [J]. *Chem. Eur. J.*, 18: 6542-6547.
- [26] Argouarch G, Veillard R, Roisnel T, et al. 2012. Triaryl-1,3,5-triazinane-2,4,6-triones (Isocyanurates) Peripherally Functionalized by Donor Groups: Synthesis and Study of Their Linear and Nonlinear Optical Properties [J]. *Chem. Eur. J.*, 18: 11811-11827.
- [27] Danila I, Riobe F, Piron F, et al. 2011. Hierarchical Chiral Expression from the Nano- to Mesoscale in Synthetic Supramolecular Helical Fibers of a Nonamphiphilic C₃-Symmetrical pi-Functional Molecule [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 8344-8353.
- [28] Dash BP, Satapathy R, Gaillard ER, et al. 2010. Synthesis and Properties of Carborane-Appended C₃-Symmetrical Extended pi Systems [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:

- 6578-6587.
- [29] Smulders MMJ, Schenning APHJ, Meijer EW. 2008. Insight into the mechanisms of cooperative self-assembly: The "sergeants-and-soldiers" principle of chiral and achiral C_3 -symmetrical discotic triamides [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 606-611.
- [30] Palmans ARA, Meijer EW. 2007. Amplification of chirality in dynamic supramolecular aggregates [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 8948-8968.
- [31] Stals PJM, Everts JC, de Bruijn R, et al. 2010. Dynamic Supramolecular Polymers Based on Benzene-1,3,5-tricarboxamides: The Influence of Amide Connectivity on Aggregate Stability and Amplification of Chirality [J]. *Chem. Eur. J.*, 16: 810-821.
- [32] Zhao D, Timmons DJ, Yuan DQ, et al. 2011. Tuning the Topology and Functionality of Metal-Organic Frameworks by Ligand Design [J]. *Acc. Chem. Res.*, 44: 123-133.
- [33] Schnobrich JK, Lebel O, Cychoz KA, et al. 2010. Linker-Directed Vertex Desymmetrization for the Production of Coordination Polymers with High Porosity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 13941-13948.
- [34] Lehmann M. 2009. Star Mesogens (Hekates)-Tailor-Made Molecules for Programming Supramolecular Functionality [J]. *Chem. Eur. J.*, 15: 3638-3651.
- [35] Lehmann M, Jahr M, Grozema FC, et al. 2008. Columnar Mesophases with 3D Order from New Functional Nonconventional Star-Shaped Mesogens [J]. *Adv. Mater.*, 20: 4414-4418.
- [36] Lehmann M, Jahr M. 2008. Programming star-mesogens toward the formation of columnar or cubic phases [J]. *Chem. Mater.*, 20: 5453-5456.
- [37] Goldmann D, Janietz D, Schmidt C, et al. 2000. Induction of lamellar mesomorphic structures in columnar-phase-forming 1,3,5-triazines through charge-transfer interactions with electron acceptors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39: 1851-+.
- [38] Janietz D. 1998. Structure formation of functional sheet-shaped mesogens [J]. *J. Mater. Chem.*, 8: 265-274.
- [39] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, et al. 2009. Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals [J]. *Chem. Commun.*: 7560-7562.
- [40] Tam-Chang SW, Huang LM. 2008. Chromonic liquid crystals: properties and applications as functional materials [J]. *Chem. Commun.*: 1957-1967.
- [41] Lydon J. 2010. Chromonic review [J]. *J. Mater. Chem.*, 20: 10071-10099.
- [42] Lydon J. 2004. Chromonic mesophases [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8: 480-490.
- [43] Lydon J. 1998. Chromonic liquid crystal phases [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 3: 458-466.
- [44] Korevaar PA, George SJ, Markvoort AJ, et al. 2012. Pathway complexity in supramolecular

- polymerization [J]. *Nature*, 481: 492-U103.
- [45] Huang X, Li C, Jiang SG, et al. 2004. Self-assembled spiral nanoarchitecture and supramolecular chirality in Langmuir-Blodgett films of an achiral amphiphilic barbituric acid [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 1322-1323.
- [46] Qiu YF, Chen PL, Liu MH. 2010. Interfacial Assemblies of Atypical Amphiphilic Porphyrins: Hydrophobicity/Hydrophilicity of Substituents, Annealing Effects, and Supramolecular Chirality [J]. *Langmuir*, 26: 15272-15277.
- [47] Ribo JM, Crusats J, Sagues F, et al. 2001. Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions [J]. *Science*, 292: 2063-2066.
- [48] von Berlepsch H, Bottcher C, Ouart A, et al. 2000. Supramolecular structures of J-aggregates of carbocyanine dyes in solution [J]. *J. Phys. Chem. B*, 104: 5255-5262.
- [49] Qiu YF, Chen PL, Liu MH. 2010. Evolution of Various Porphyrin Nanostructures via an Oil/Aqueous Medium: Controlled Self-Assembly, Further Organization, and Supramolecular Chirality [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 9644-9652.
- [50] Yoshio M, Mukai T, Ohno H, et al. 2004. One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 994-995.
- [51] Yoshio M, Kagata T, Hoshino K, et al. 2006. One-dimensional ion-conductive polymer films: Alignment and fixation of ionic channels formed by self-organization of polymerizable columnar liquid crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 5570-5577.
- [52] Gin DL, Gu WQ, Pindzola BA, et al. 2001. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 34: 973-980.
- [53] van Herrikhuyzen J, Jonkheijm P, Schenning APHJ, et al. 2006. The influence of hydrogen bonding and pi-pi stacking interactions on the self-assembly properties of C-3-symmetrical oligo(p-phenylenevinylene) discs [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 4: 1539-1545.
- [54] Pawlik A, Kirstein S, DeRossi U, et al. 1997. Structural conditions for spontaneous generation of optical activity in J-aggregates [J]. *J. Phys. Chem. B*, 101: 5646-5651.
- [55] Huang X, Liu MH. 2003. Chirality of photopolymerized organized supramolecular polydiacetylene films [J]. *Chem. Commun.*: 66-67.
- [56] Hirschberg JHKK, Brunsveld L, Ramzi A, et al. 2000. Helical self-assembled polymers from cooperative stacking of hydrogen-bonded pairs [J]. *Nature*, 407: 167-170.
- [57] Kondepudi DK, Bullock KL, Digits JA, et al. 1993. Kinetics of Chiral-Symmetry Breaking in Crystallization [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 10211-10216.
- [58] Garcia F, Viruela PM, Matesanz E, et al. 2011. Cooperative Supramolecular Polymerization and Amplification of Chirality in C-3-Symmetrical OPE-Based Trisamides [J]. *Chem. Eur. J.*,

17: 7755-7759.

第4章 香蕉形全刚性分子的溶致液晶相变行为

4.1 前言

由于介晶基元特殊的化学结构和几何形状，构建的液晶有序结构通常拥有单个分子所不具备的独特性质。例如盘形共轭液晶分子层层堆叠形成圆柱体，导致圆柱在长轴的一维方向上具有较高的电荷传导率^[1-4]，使得盘状分子的液晶有望制作成纳米导线应用于各种光学和电子设备上；又如扇形液晶分子堆砌形成纳米离子通道，在多相催化和低维离子导电方面具有重要的应用价值^[5-10]。在液晶研究领域，不同结构形状分子构筑得到各种独特性质的液晶体系的例子是屡见不鲜的^[11-13]。香蕉形液晶分子便是一类拥有极其独特的液晶有序结构和物理性质的新型液晶分子。在上世纪九十年代中期人们开始认识到香蕉形分子的液晶中存在自发的极性和手性特征^[14-18]，这一新奇的发现立即引起了液晶科学家们极大的关注，使得近二十年来有关香蕉形液晶的研究呈爆炸式增长，香蕉形液晶各种新颖的有序结构和物理性质也逐渐被发现^[19-26]。

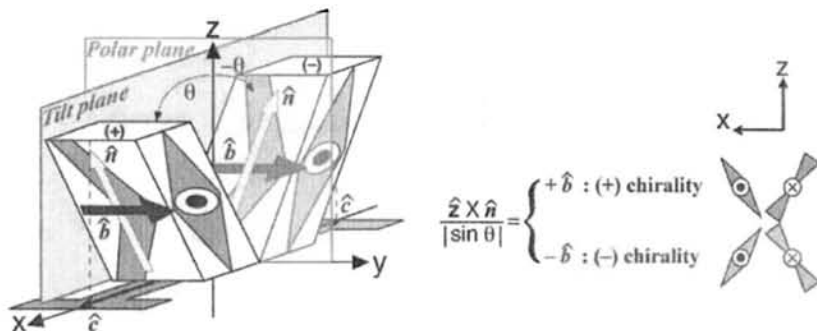


图 4.1 香蕉形分子倾斜近晶相中手性的定义， z 是片层法向， b 为分子的极化矢量（ y ），两种可能的手性片层结构由向量 n （分子平面内）向正 x 轴（青色，右手性）或负 x 轴方向（红色，左手性）倾斜 θ 角所导致；同时改变分子极化方向和倾斜方向，手性不变^[18]。

香蕉形分子的液晶中宏观极性和手性的出现与其分子固有的弯曲核形状密切相关。如图 4.1 所示，在香蕉形液晶分子常形成的倾斜近晶相（smectic phase）中，存在三个特征方向，即片层的法向 z ，分子极化矢量 b 以及分子平面倾斜的矢量 n ，这三个方向共同定义了近晶片层的手性^[18,28]。液晶体系中片层间极性和手性的关系则决定了体系宏观极性与手性特征的出现。香蕉形液晶这一独特的结构与性质使其在仅由非手性分子来制备手性和铁电性的液晶材料方面具有极其重要的研究意义，其液晶材料也有望在铁电、热释电、信息存储以及非

线性光学等方面获得广泛应用^[17,29-31]。目前香蕉形液晶的研究主要集中在含柔性分子链的热致型液晶上,很少有关于全刚性香蕉形分子形成溶致液晶的报道。溶致香蕉形液晶是否具有与热致体系类似的结构与性质呢?这是一个值得我们关心的问题。另外,考虑到在溶致液晶体系中通过置换反离子来控制液晶有序结构极为方便,这对于香蕉形分子的有序排列研究也十分重要。

本章我们将以合成的香蕉形 P52C 分子为研究对象。从图 4.2 中可以看到,一个 P52C 分子中带有两个磺酸基团,磺酸基团中的氢(H)离子可被方便置换为其他金属阳离子,图 4.2 给出了将氢离子全部置换为钾(K)离子的示例,置换 K 离子后的分子被命名为 P52CK2。本章我们将对 P52C 分子置换抗衡离子前后在水中的超分子组装结构进行研究,旨在揭示全刚性香蕉形分子在水中的溶致液晶行为。主要研究内容包括样品浓度、置换反离子比例以及抗衡离子种类对 P52C 液晶结构的影响,并详细分析了刚性的 P52C 分子在水中形成的各种液晶相结构。我们的研究结果表明全刚性的香蕉形分子在水中具有独特的自组装结构和性质,其液晶相结构受外围离子种类和浓度调控,这类新型的溶致超分子液晶有望在刺激响应性材料和离子检测等方面得到应用。

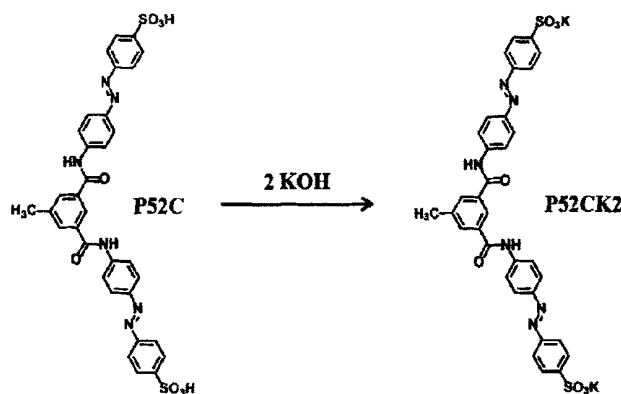


图 4.2 香蕉形分子 P52C 置换 K 离子前后的化学结构式。

4.2 实验部分

4.2.1 实验样品

合成的 P52C 分子,溶解于去离子水中,加入不同当量比的 KOH 或其他碱的水溶液(铯离子的置换使用 Cs_2CO_3 配制溶液),配制成不同浓度的样品。

4.2.2 实验仪器及方法

偏光显微镜测试 (POM): 使用奥林巴斯 (Olympus) BX-51-P 显微系统。偏光显微照片的拍摄选用了偏振附件 U-CPA*, 全波长补偿片采用 U-TP530, 波长为 530 nm。

紫外圆二色测试 (UV-CD): 在 Jasco J-810 紫外圆二色光谱仪 (Jasco 日本分光株式会社) 上进行。扫描波长范围 500-180 nm, 分辨率 0.5 nm, 样品层厚度约为 3 μm 。

傅里叶红外光谱表征 (FT-IR): 在 Bruker 公司 TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪上进行。探测器为 MCT, 扫描 64 次, 分辨率设为 4 cm^{-1} 。液体样品的检测使用两片硒化锌红外窗口压片固定。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$, 300 MHz): 在 Bruker 公司的 AVANCE 300 核磁共振谱仪上进行, 以氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6)或重水 (D_2O) 为溶剂。

场发射扫描电子显微镜(FESEM): 观察成膜样品的断面形貌, 在 JSM-6700F (JEOL, 日本电子株式会社) 扫描电子显微镜上观测, 加速电压为 5 kV。

透射电子显微镜 (TEM): 在 JEM-2100F (JEOL, 日本电子株式会社) 电子显微镜上观测, 加速电压为 200 kV。部分样品溶液滴在测试铜网上自然干燥; 部分样品在测试之使用中磷钨酸染色并于室温自然干燥。

小角和宽角 X 射线散射 (SAXS 和 WAXD): 同步辐射宽角 X 射线衍射实验在合肥国家同步辐射实验室的 X 射线衍射与散射实验站上进行, 采用 Mar345 成像板探测器, 像素点个数为 2300×2300 , 像素点尺寸为 150 μm , 同步辐射光源 X 射线波长为 0.140 nm。常规光源的小角 X 射线散射实验在本课题组自行搭建的 X 射线散射装置上进行。光源为 30 W 微型 X 射线源 (Incoatec, GmbH), X 射线波长为 0.154 nm, 探测器为二维多丝正比室探测器 (Bruker Hi-star), 像素点个数为 1024×1024 , 像素点尺寸为 105 μm , 样品到探测器距离使用十二酸银盐进行标定。二维小角和宽角 X 射线散射图案使用 Fit2D 软件进行积分等处理, 获得散射强度与散射矢量关系的一维曲线, 其中散射矢量 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ 为散射角, λ 入射 X 射线的波长。

4.3 结果与讨论

4.3.1 钾离子诱导的溶致液晶相转变

为了研究外围反离子对 P52C 分子在水中组装结构的影响, 我们将 P52C 分子中的 H 完全置换为 K, 并将置换前后的样品配制成一定浓度的水溶液。令人意想不到的是, P52C 分子在将 H 离子置换为 K 离子之后, 在水溶液中表现出

了完全迥异的性质。图 4.3 给出了离子置换前后的实物照片和偏光显微镜照片对比。图 4.3a 和 b 分别为 P52C 分子和 P52CK2 分子 (H 完全置换为 K) 的水溶液在 0.143 mmol/mL 浓度下的实物照片。从图中可以看出, 同样的摩尔浓度下, P52C 分子的水溶液几乎没有粘性, 而 P52CK2 分子的水溶液十分粘稠。也即是说置换 K 离子之后, 样品水溶液的粘度明显增加。图 4.3c 和 d 分别为图 a 和 b 中样品的偏光显微镜照片 (POM), 从两幅图中可以看到, P52C 分子的水溶液在偏光显微镜下呈现分散的片状堆叠物, 而 P52CK2 分子的水溶液则呈现相互缠绕的纤维状物质。这两种迥异的溶致液晶结构从微观上很好地解释了上述样品粘度变化的现象, 溶液中的片状物使得样品粘度较低, 而纤维的形成及缠绕将显著增加样品的粘度^[32,33]。此外, 置换 K 离子前后不同的液晶结构还表明, P52C 和 P52CK2 分子在水中可能具有不同的溶致液晶相结构。

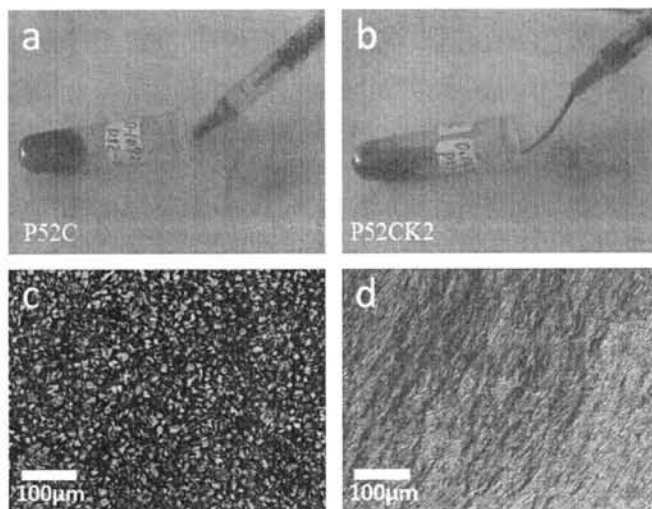


图 4.3 P52C 分子置换 K 离子前后的实物照片和偏光显微镜照片对比。(a) 和 (b) 分别为 P52C 分子和 P52CK2 分子 (H 完全置换为 K) 水溶液在 0.143 mmol/mL 浓度下的实物照片; (c) 和 (d) 分别为相应溶液的偏光显微镜照片。

为了进一步了解 P52C 及 P52CK2 分子形成的溶致液晶中的分子排列方向, 我们在偏光显微镜测试中引入了 530 nm 的全波长补偿片 (又名一级延迟片)。在偏光系统中引入全波长补偿片后, 若视场中与慢轴平行的方向显蓝色, 说明样品为正光性, 即样品在慢轴方向上的折射率大于相应垂直方向上的折射率^[34]。通常对于线形芳香族化合物来说, 沿分子链方向上的折射率要小于垂直方向上的折射率, 也即是说当分子链垂直于慢轴排列时, 样品在显微镜下呈蓝色, 反之呈黄色。借助这样的颜色响应我们将可以获知分子在片状物及纤维中的排列方向。图 4.4a 和 b 分别给出了 P52C 水溶液样品在同一观察视场下加入波长补

偿片之前和之后的偏光显微镜照片。加入补偿片之前，a 图显示溶液中形成了许多片状物，且片状物趋向于相互堆叠形成长柱，另外各片状物间不呈现明显的颜色差异。加入补偿片之后，b 图显示原来无明显颜色差别的片状物被区分为两种颜色呈现，即黄色和绿色。值得一提的是，这里的绿色实际代表了蓝色，由于测试背底颜色叠加所致。可是，令人意想不到的是，似乎沿着同一方向排列的片状物既有可能呈现黄色也有可能呈现绿色。而且当把这些片状物逆时针旋转 90 度之后，其黄色和绿色片的颜色完全互换，如图 4.4c 所示。这些独特的现象是否就说明形成的片状物存在两种完全反向的分子排布方式呢？可是，在同一体系中形成两种片状组装结构却又是很难让人理解的。首先，同一方向上两种颜色的片状物除了颜色差异之外并无其他明显的差异，说明其可能具有一样的分子组装方式。另外，P52C 分子为刚性的弯曲核分子，其具有弯曲核分子所特有的一些性质，比如自发极性、各向异性等^[18]，分子的弯曲核特征将可能导致形成的组装体在三维空间中具有各向异性的折射率。所以，同一方向上的片状物呈现两种颜色极有可能是片状体的各向异性折射率所致。因为片状体可以被认为是一种二维组装体，在光学显微镜下观察到的片层形状可以围绕其法线进行旋转而不改变片层的形貌，而旋转带来的后果将是二维的片层可能出现两种不同的折射率，最终导致两种颜色的呈现。简单来说，二维片层两种颜色的出现很好地体现了其三维各向异性的折射率，P52C 分子组装体如此特殊的光学性质与其分子固有的弯曲形状密切相关。

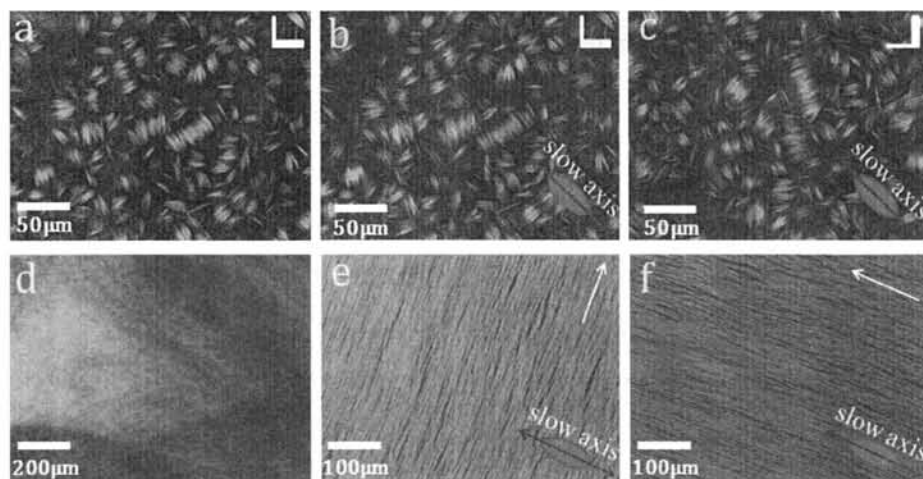


图 4.4 (a), (b) 和 (c) 分别为 P52C 水溶液样品 (0.086 mmol/mL) 在加波长补偿片之前和之后的偏光显微镜照片; (a) 加补偿片之前; (b), 加补偿片之后; (c), 将 (b) 逆时针旋转 90 度。(d), (e), (f) 分别为 P52CK2 水溶液样品 (0.158 mmol/mL) 加入波长补偿片后施加剪切之前和之后的偏光显微镜照片; (d), 施加剪切之前; (e), 施加剪切之后 (白色箭头指示剪切方向); (f), 将 (e) 逆时针旋转 90 度。

另外，通过引入波长补偿片我们也对 P52CK2 样品中的纤维结构进行了研究。图 4.4d, e 和 f 分别为加入波长补偿片后，0.158 mmol/mL 的 P52CK2 水溶液样品在施加剪切作用之前和之后的偏光显微镜照片。图 4.4d 给出了受剪切作用之前的偏光纤维镜照片，图中显示既有黄色也有绿色纤维区域，表明不受剪切作用时，样品中的纤维不出现宏观取向。为了了解纤维结构中分子的排列方向，我们需要使纤维宏观取向以便分析。因此我们对样品施加剪切作用，图 4.4e 给出了受剪切作用之后的样品偏光照片，图 4.4f 为将图 4.4e 逆时针旋转 90 度后的照片，图中白色箭头指示了剪切方向，也即是纤维的长轴方向。从两幅图中可以看出，纤维的长轴垂直于光学慢轴时，纤维显黄色，平行时显绿色。这表明样品纤维为正光性，纤维长轴方向上的折射率大于垂直方向的折射率。也即是说，分子的链轴方向垂直于纤维，分子通过层层叠加的方式形成纤维。可以想象，这样的排列方式对于 P52CK2 分子在水中的组装来说是有利的。P52CK2 分子在纤维长轴方向上层层堆叠将使疏水臂紧密堆积，降低体系中的疏水相互作用，同时既保证了苯环共轭、氢键等作用，又能使臂末端的离子基团充分接触水，最终达到降低体系自由能的效果。

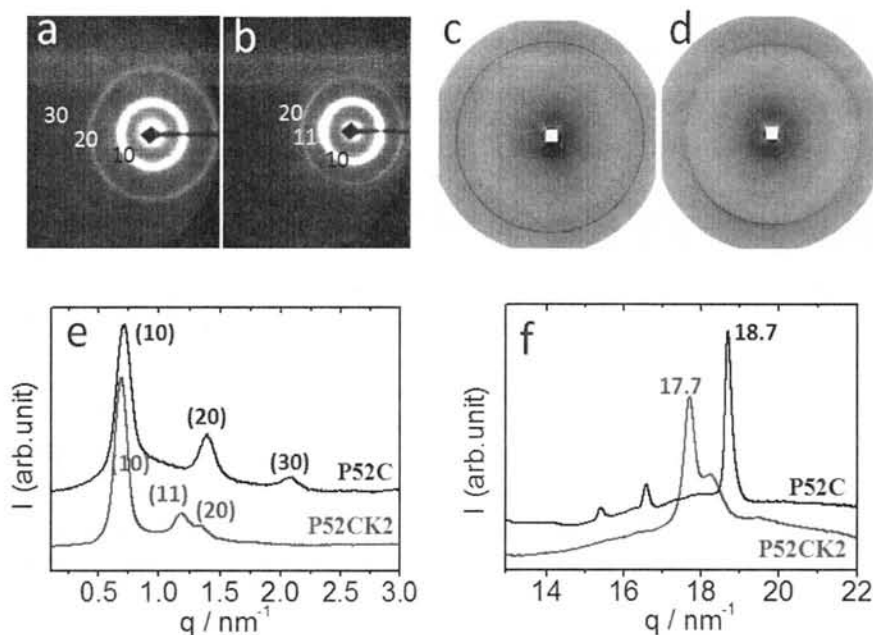


图 4.5 (a) 和 (b) 分别为 P52C 和 P52CK2 水溶液样品的二维小角散射花样；(c) 和 (d) 为 P52C 和 P52CK2 水溶液样品的同步辐射二维宽角衍射图；(e) 为相应的一维小角散射积分曲线；(f) 为相应的一维宽角衍射积分曲线。

为了进一步了解 P52C 分子置换 K 离子前后在水中分子组装结构的改变，

我们对 P52C 和 P52CK2 的水溶液样品分别进行了小角和宽角 X 射线散射 (SAXS/WAXD) 的检测。图 4.5a 和 b 分别给出了 P52C 和 P52CK2 的水溶液样品的二维小角散射花样, 图 4.5e 为相应的一维积分曲线, 其中两种样品的浓度都是 0.143 mmol/mL。从小角散射图中可以看到, 置换 K 离子之前, P52C 溶液样品具有三个明显的小角散射峰。根据其散射峰位的 q 值比例为 1:2:3, 我们将三个散射峰分别索引为 (10), (20) 和 (30), 表明溶液样品中具有片层周期结构。此外, 片层相的一阶峰 (10) 的 q 值为 0.70 nm^{-1} , 指示了片层长周期为 8.9 nm。前面的 POM 研究结果显示, 在介观尺度上, P52C 溶液样品同样呈现片状形貌, 说明微观的片层周期结构在介观尺度上得到了体现。置换 K 离子之后, P52CK2 溶液样品的 SAXS 曲线与 P52C 的相比发生了明显的变化, 虽然也出现了三个散射峰, 但是其 q 值比例变为 $1:3^{1/2}:2$, 表明溶液样品中具有六方对称结构, 因此我们将三个散射峰分别索引为 (10), (11) 和 (20)。另外, 六方相中的一阶峰 (10) 的 q 值为 0.68 nm^{-1} , 指示了 10.6 nm 的相邻柱间距。显然, 在置换 K 离子之后, P52C 分子的液晶相结构发生了巨大变化, 从片层相变为了六方相。液晶相结构变化的同时, 预示着分子尺度的组装结构也可能发生了改变, 而这种改变将在宽角衍射区得到体现。图 4.5c 和 d 分别给出了 P52C 和 P52CK2 溶液样品的同步辐射二维宽角散射花样, 图 4.5f 为相应的一维积分曲线。从散射曲线中可以看到, 置换 K 离子之后, 样品的宽角散射峰位同样发生了变化。主要的散射峰从 q 值为 18.7 nm^{-1} 变为 17.7 nm^{-1} , 对应于实空间中的周期距离为 0.336 nm 和 0.355 nm, 也即是说, K 离子的加入增大了分子间的距离。另外, 值得一提的是, SAXS 和 WAXD 曲线都显示了尖锐的散射峰, 说明样品中的液晶相结构和分子排列结构都具有长程有序的特征。

SAXS 和 WAXD 测试结果表明, K 离子的加入使 P52C 分子在水中的溶致液晶相结构及分子组装结构都发生了改变。为了在实空间中直接观察到这一离子诱导的结构转变, 我们使用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对置换 K 离子前后的 P52C 水溶液样品进行了表征。图 4.6a 给出了 P52C 水溶液样品滴到测试硅片上干燥成膜后的 SEM 照片, 图 4.6b 为图 4.6a 的局部放大图。从 SEM 图中可以看到, P52C 溶液样品干燥成膜后出现裂缝, 裂缝的断面呈现了多层薄片堆砌的形貌, 这一形貌的形成可能与其样品在溶液状态时的片层堆叠方式有关。置换 K 离子之后, P52CK2 样品的 TEM 测试结果则显示了完全不一样的微观形貌。图 4.6c 和 d 给出了 P52CK2 样品的 TEM 照片, d 图为尺寸放大图。其中样品的制备过程为, 先将 0.029 mmol/mL 的 P52CK2 水溶液使用中性磷钨酸进行染色, 然后滴到测试铜网上自然干燥。使用中性磷钨酸染色是为了增加测试体系的衬度。从 P52CK2 样品的 TEM 照片中可以看到样品体系

中形成了大量相互缠绕的纤维，并且纤维趋向于聚集在一起呈现束状，这从局部放大的 TEM 照片中能更清晰地看到（图 4.6d）。此外，从 TEM 照片中还可以观察到最细的纤维直径约为 8 nm，与六方相相邻柱间距 10.6 nm 相当，表明 P52CK2 溶液中的六方相结构很可能是由这些纤维有序排列而形成。虽然在进行 TEM 表征时，为了将纤维分散，我们测试了较低浓度的 P52CK2 溶液样品，但是纤维易成束聚集的特点说明在高浓度下纤维将更加容易排列形成有序结构，也即是上述在 SAXS 中观察到的液晶六方相结构。

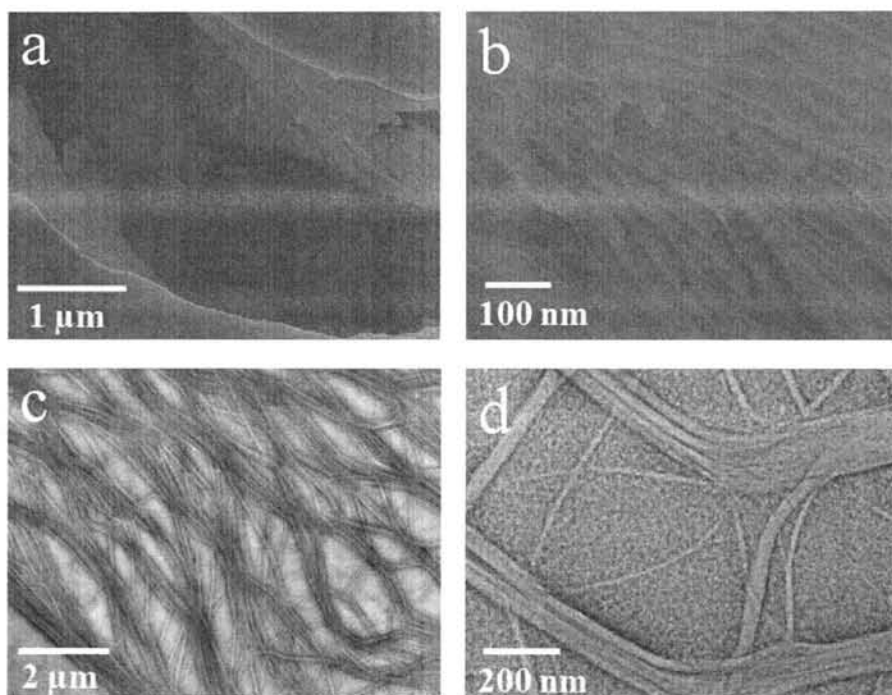


图 4.6 (a) P52C 水溶液样品成膜后的 SEM 照片，(b) 为 (a) 的局部放大图；(c) P52CK2 水溶液样品的 TEM 照片，(d) 为局部尺寸放大图。

通过上述实物照片、偏光显微镜照片、SAXS/WAXD 数据以及电子显微镜照片的对比，我们知道香蕉形分子 P52C 在置换 K 离子前后，在水中的超分子组装结构发生了巨大的改变。K 离子的加入诱导了溶致液晶片层相到六方相的结构转变，这一微观结构的转变带来了样品宏观物理性质的变化，即当分子调整组装结构由片层变为纤维时，样品的粘度显著上升。样品从微观到介观结构与宏观物理性质之间很好地获得了统一。另外，值得我们关注的是，置换 K 离子前后，刚性分子的骨架并未发生变化，但是组装结构却发生了天翻地覆的改变，说明外围的离子基团对香蕉形 P52C 分子的组装具有强大的调控能力。此外，P52C 分子由于其独特的弯曲形状，在其液晶结构中 will 不可避免地耦合进一

些独特的光学和电学性质，这对于其液晶材料的应用是十分有利的。

4.3.2 反离子种类对液晶相变的影响

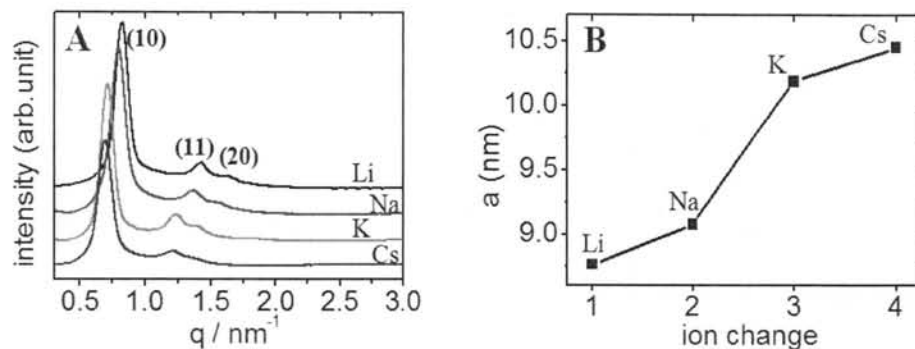


图 4.7 (A) P52C 分子置换四种碱金属离子后，四种水溶液样品在 0.158 mmol/mL 浓度下的一维 SAXS 曲线；(B) 六方相柱间距随置换离子种类的变化。

前面的研究结果表明 K 离子能诱导 P52C 分子在水中发生液晶相转变，那么其他碱金属离子是否也具有同样的效果呢？为此我们将 P52C 分子中的 H 离子分别置换为锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K) 和铯 (Cs) 离子，并配制了四种样品的水溶液进行 SAXS 的检测。图 4.7A 给出了 P52C 分子置换离子之后，四种水溶液样品在 0.158 mmol/mL 浓度下的一维 SAXS 曲线。测试结果表明，P52C 分子置换四种金属离子 Li、Na、K、Cs 之后的溶液样品都具有六方液晶相结构，SAXS 曲线上都呈现三个明显的散射峰，分别对应六方相结构中的 (10)、(11) 和 (20) 晶面。不同的是，在同一摩尔浓度下，四种溶液样品的 SAXS 一阶散射峰 (10) 的 q 值各不相同，沿着 Li、Na、K、Cs 的顺序， q 值逐渐减小。因为从 (10) 散射峰的 q 值信息，我们可以获知六方相相邻柱间距。 q 值的减小就意味着周期距离的增大，为了方便比较，我们将四种样品六方相柱间距的变化作于图 4.7B 中。从图中可以看出，沿着 Li、Na、K、Cs 的顺序，柱间距 a 逐渐从 8.7 nm 增大到 10.5 nm。我们知道碱金属从 Li 到 Cs，金属性逐渐增强，对应的氢氧化物碱性也越强，所以柱间距的变化可能与其金属性相关。

4.3.3 样品浓度对液晶相结构的影响

在溶致液晶体系中，样品浓度是控制液晶结构的一个重要参量，这在柔性分子的溶致液晶中体现得尤为明显，浓度的变化常常伴随着液晶相结构的转变。对于全刚性的 P52C 分子来说，样品分子的浓度又将如何影响其在水中的超分

子液晶结构呢？基于这一思想，我们配制了不同浓度的 P52C 和 P52CK2 水溶液样品，使用 SAXS 和 WAXD 对其液晶结构进行了研究。图 4.8A 和 B 分别呈现了 P52C 和 P52CK2 样品在不同浓度下的二维 SAXS 图案，散射花样左下方的数值指示了样品的摩尔浓度，单位统一为 mmol/mL。从图中可以看到，随着样品浓度的降低，一阶峰（10）散射环半径逐渐减小，代表了 q 值的减小；同时高阶峰散射环慢慢减弱，浓度降低到 0.057 mmol/mL 时，高阶峰基本消失。

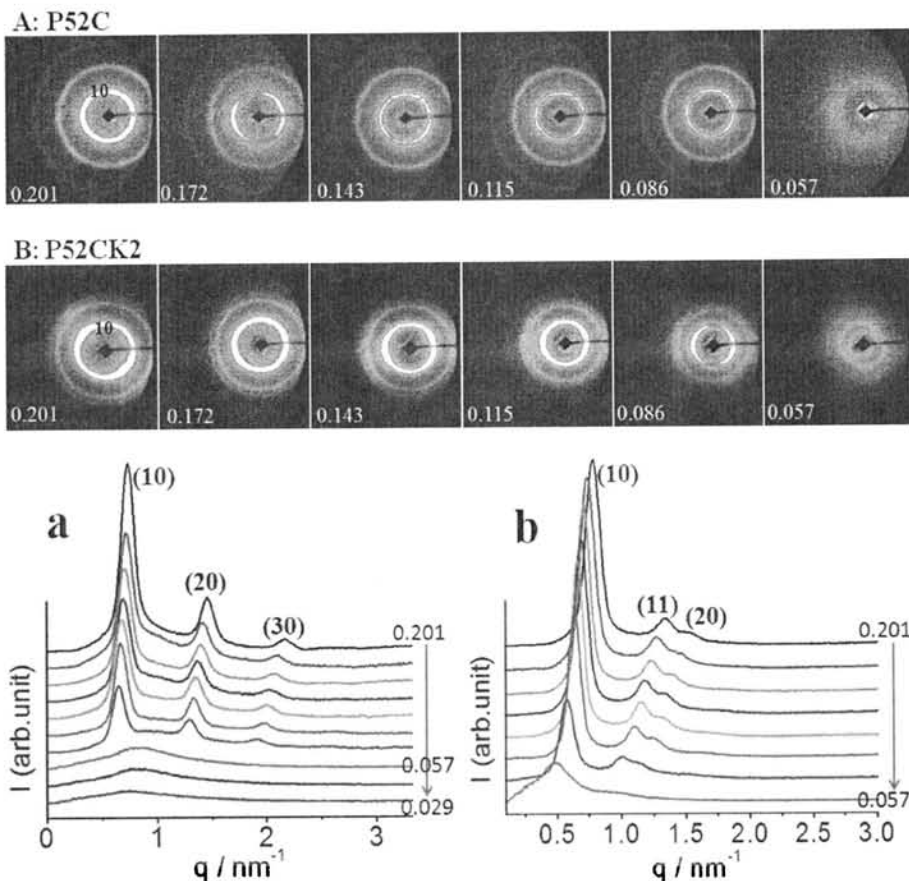


图 4.8 (A) 和 (B) 分别为 P52C 和 P52CK2 水溶液样品在不同浓度下的二维 SAXS 花样，图中数值指示了样品浓度，单位为 mmol/mL；(a) 和 (b) 分别为 P52C 和 P52CK2 样品的一维 SAXS 曲线随浓度的演化。

SAXS 花样的一维积分曲线将能更加清晰地体现这种浓度改变造成的散射演化，图 4.8a 和 b 分别给出了 P52C 和 P52CK2 样品的一维 SAXS 曲线随浓度的变化。如图 4.8a 和 b 所示，当样品浓度高于 0.057 mmol/mL 时，浓度的降低并不会改变 P52C 液晶体系中的片层相结构和 P52CK2 中的六方相结构，只是散射峰向 q 值减小的方向移动，预示着周期距离的增大。换句话说，在一定的

浓度范围内, P52C 样品的片层液晶相结构和 P52CK2 样品的六方相结构可以稳定存在, 浓度的改变仅影响液晶结构的周期距离。当浓度降低到 0.057 mmol/mL 或更低时, P52C 样品指示片层相结构的三个散射峰突然消失, 代替出现的是一个宽泛的散射峰(图 4.8a)。这说明浓度更低时片层液晶结构发生了巨大的变化, 原来长程有序的片层周期结构被破坏, 出现了短程有序的相结构。而 P52CK2 样品在 0.057 mmol/mL 时的 SAXS 曲线则表明, 六方液晶相结构在浓度较低时长程相关性迅速减弱, 表现在 SAXS 曲线上为一阶峰迅速展宽, 高阶峰基本消失(图 4.8b)。从 SAXS 研究结果来看, P52C 和 P52CK2 的溶液样品都需要达到一定浓度以上, 才能分别形成有序的片层相和六方相液晶结构, 有序的液晶结构一旦形成便十分稳定, 基本不受浓度变化的影响。

通过图 4.8a 和 b 中的散射曲线, 我们计算获得了 P52C 样品片层相的长周期 L 和 P52CK2 样品六方相的 (10) 晶面间距及柱间距 a 随浓度的变化关系, 并将三条曲线作于图 4.9a 中进行比较。在图 4.9a 中, 虚线右的数据点来自于具有长程有序的片层相或六方相, 因为它们的一维 SAXS 曲线具有较窄的散射峰宽和明显的高阶散射。从图中可以看到, 片层相和六方相分别在 0.072 和 0.086 mmol/mL 以上的浓度具有长程有序结构。在保证液晶长程有序的条件下, 随着浓度的降低, 片层长周期 L 和六方相柱间距 a 都逐渐增大, 不同的是片层长周期 L 比柱间距 a 上升平缓。也即是说, 在相同的浓度变化范围内, 柱间距 a 变化的距离要大于长周期 L 的变化, 这从 d_{10} 曲线与 L 曲线的对比中可以更清晰地看到, 其中 d_{10} 正比于柱间距 a 。从具体数值上来看, 当样品的浓度从 0.201 mmol/mL 降低到 0.086 mmol/mL 时, P52C 样品的长周期 L 从 8.5 nm 上升到 9.4 nm, 变化 0.9 nm; 而 P52CK2 样品的柱间距则从 9.3 nm 上升到 12.8 nm, 变化 3.5 nm。表观上看, 在一定浓度范围内似乎六方相结构较片层结构对浓度变化敏感, 或者说片层结构更加稳定。当浓度进一步降低, P52CK2 样品降到 0.057 mmol/mL 时, 六方相结构便失去了长程相关性(图 4.8b), (10) 散射宽峰指示柱间距为 15.3 nm(图 4.9a), 换句话说, 当六方相柱间距达到 12.8 nm 或更高时, 六方长程有序结构将受到破坏。反观 P52C 样品的片层结构, 当浓度从 0.072 mmol/mL 降到 0.057 mmol/mL 时, 片层周期结构完全消失(图 4.8a), 而且新出现的散射宽峰指示周期距离为 7.6 nm, 反而低于 0.072 mmol/mL 时的片层长周期 9.7 nm。这一反常的周期距离降低说明体系中可能发生了相变, 尤其是我们还发现当浓度继续降低时, 周期距离又恢复了上升的趋势(图 4.9a), 这进一步佐证了我们的推测。当然, 转变之后的结构从散射峰形上来看, 仅是一种短程有序结构, 类似于向列相液晶, 但其具体的结构还有待进一步的研究。

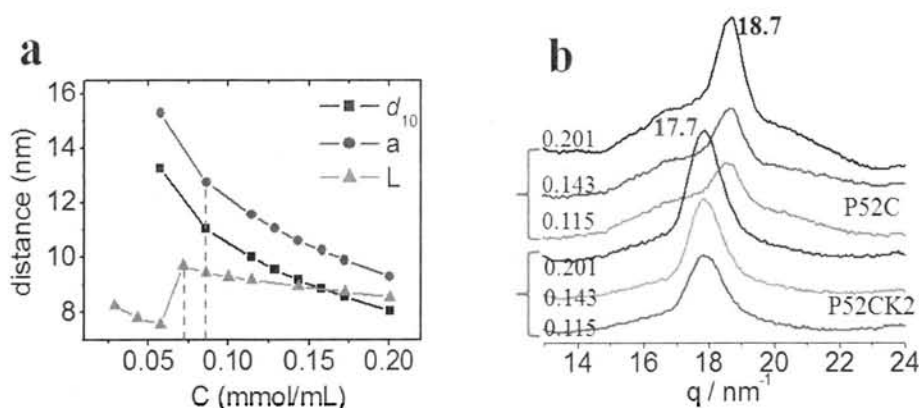


图 4.9 (a) 片层长周期 L 、六方相 (10) 晶面间距 d_{10} 及柱间距 a 随浓度的变化关系; (b) P52C 及 P52CK2 的液晶样品在不同浓度下的 WAXD 曲线, 图中左边数值指示了每条曲线的样品浓度, 单位统一为 mmol/mL。

SAXS 的研究揭示了样品浓度对液晶相结构的影响, 那么浓度的变化是否影响分子间的组装方式呢? WAXD 的检测结果将告诉我们答案。图 4.9b 给出了 P52C 和 P52CK2 两种溶液样品分别在三个浓度 0.201、0.143 和 0.115 mmol/mL 下的 WAXD 曲线对比, 在这三个浓度点下, 两种样品都具有长程有序的液晶相结构。图中显示, P52C 样品在 18.7 nm^{-1} 和 P52CK2 样品在 17.7 nm^{-1} 的峰位在三个浓度点下都保持不变, 也即是说分子间距离不随浓度的改变而发生变化, 两种液晶样品的超分子组装结构不受浓度变化的影响。值得一提的是, 这里的 WAXD 检测使用的是常规光源 X 射线装置, 检测信号的空间分辨率较图 4.5f 中的同步辐射信号差, 所以散射曲线未能像图 4.5f 中那样给出明显的肩膀峰和弱散射峰, 但这并不影响峰位的对比。

总结改变样品浓度下的 SAXS 和 WAXD 研究结果, 我们获得了如下结论, P52C 和 P52CK2 水溶液样品需要达到一定浓度以上, 才能分别形成长程有序的片层相和六方相结构, 低于某一临界浓度时, 长程有序的液晶结构将受到破坏甚至发生相转变; 在较宽的浓度范围内, 液晶有序结构可以稳定存在, 随着浓度的升高, 片层长周期 L 和六方相相邻柱间距 a 逐渐减小; 但是超分子组装结构不随浓度的改变而发生变化, 表明全刚性的香蕉形分子间具有强烈的相互作用, 这对于维持其溶致液晶结构及性能的稳定十分重要。

4.3.4 钾离子浓度控制的液晶相转变

从 P52C 分子的化学结构式来看, 一个 P52C 分子含两个磺酸基团, 前面的研究表明当两个磺酸基中的 H 完全置换为 K 离子后, 其水溶液样品从片层相转

变为六方液晶相，那么 K 离子在相变过程中扮演了什么样的角色呢？置换的 K 离子摩尔浓度如何影响液晶结构的形成呢？为了回答这些问题，我们配制了不同 $K^+/P52C$ 分子摩尔比的样品，并将样品水溶液都配制成 0.158 mmol/mL 的浓度（以 P52C 分子的摩尔浓度计），使用 POM 和 XRD 方法对样品进行了研究。图 4.10 给出了不同摩尔比下溶液样品的 POM 照片，照片左上角的数值指示了 $K^+/P52C$ 的摩尔比。当 $K^+/P52C$ 为 0 时，即纯 P52C 样品，POM 照片显示样品体系中形成了大量分散的片状物质（与前述结果一致）； $K^+/P52C$ 摩尔比升高到 0.28 时，分散的片状物出现融合，片状形貌逐渐消失；继续升高到 0.55 时，片状形貌消失，转变为纤维状物质；进一步升高 $K^+/P52C$ 摩尔比直到 2.0 为止，纤维一直存在，只是由于测试的样品浓度较高，纤维不能很好地分散，图中出现的纤维取向形貌是溶液样品在压片制备过程中自然获得，并未刻意施加剪切。随着 K^+ 摩尔比进一步的增加，纤维形貌逐渐被破坏，达到 4.0 的摩尔比时，便很难再发现明显的纤维形貌及取向结构。

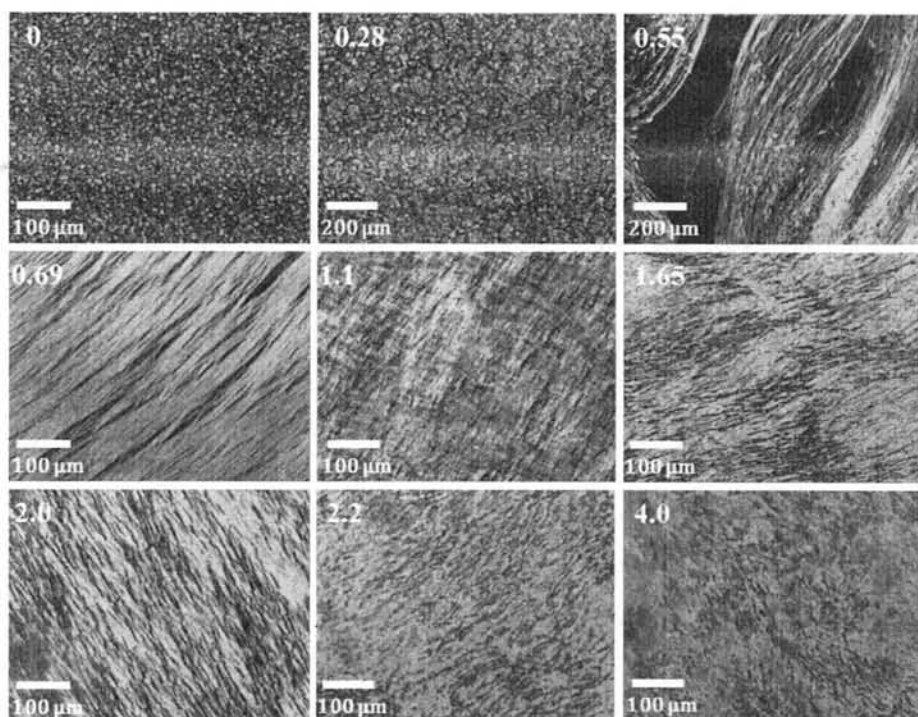


图 4.10 P52C 分子置换不同摩尔比的 K 离子后水溶液样品的 POM 照片，图中左上角的数值指示了 $K^+/P52C$ 分子的摩尔比，P52C 分子浓度都为 0.158 mmol/mL 。

POM 测试的结果表明加入的 K 离子浓度控制着 P52C 分子在水中的液晶结构，增加 K 离子浓度，导致介观尺度上的液晶结构从片层转变为纤维，以及纤维逐渐消失。为了进一步了解这一液晶结构转变过程中的微观结构变化，我们

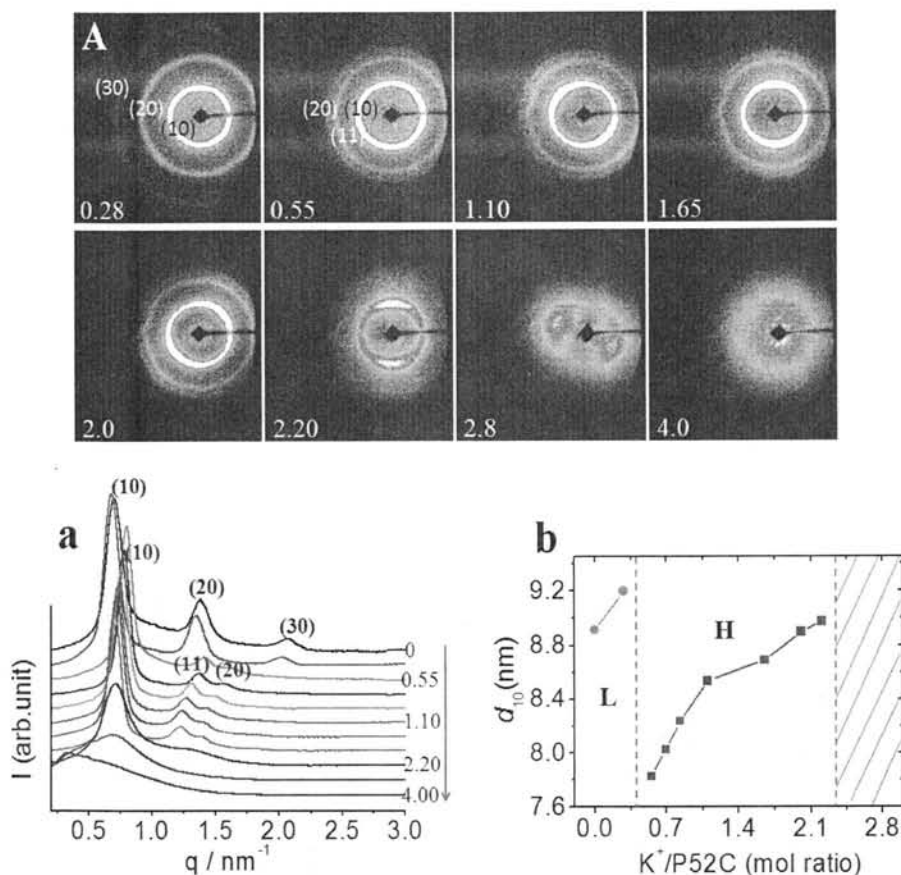


图 4.11 (A) 不同 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比下样品的二维 SAXS 花样, 图中左下角数值指示了摩尔比值, 样品浓度以 P52C 分子计都为 0.158 mmol/mL ; (a) 一维 SAXS 曲线随 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比值的演化, 右边箭头指示了摩尔比的升高; (b) 溶致液晶相 (10) 晶面间距 d_{10} 随 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比的变化, 样品浓度 0.158 mmol/mL 。

利用 SAXS 对不同 K 离子浓度的液晶样品进行了研究。图 4.11A 为不同 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比下溶液样品的二维 SAXS 图案, 样品浓度以 P52C 分子计都为 0.158 mmol/mL , SAXS 图案左下角的数值指示了摩尔比。从二维散射图中可以看到, 随着 K 离子摩尔比例的增加, 散射图案发生了巨大的变化。为了更清晰地呈现 SAXS 结果随 K 离子浓度的改变, 图 4.11a 给出了一维 SAXS 曲线随 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比的演化, 图中右侧箭头指示了摩尔比的增加。从图中可清晰地看到, 纯 P52C 样品 (即摩尔比值为 0) 呈现了 (10) (20) 和 (30) 三个散射峰, q 值比例为 1:2:3, 指示了体系中的片层周期结构; 当 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比增加到 0.55 时, 样品的 SAXS 曲线出现了重大转变, 原来的三个散射峰 (10) (20) 和 (30) 转变为 (10) (11) 和 (20) (q 值比例为 $1:3^{1/2}:2$), 说明液晶结构从片层相转变为

了六方相；随着 K 离子浓度进一步的增加，直到 2.0 的摩尔比为止，(10) (11) 和 (20) 三个散射峰保持存在，且峰形几乎无变化，表明体系中长程有序的六方相结构一直存在；达到 2.2 及以上的摩尔比时，六方相一阶峰 (10) 迅速展宽，(11) 和 (20) 峰基本消失，说明体系中长程有序的六方相结构逐渐被破坏；继续升高 K 离子浓度达到 4.0 摩尔比时，SAXS 上仅出现了靠近 beam-stop 的弥散散射，散射峰消失（见二维散射图），表明样品体系中的六方相结构已被破坏。结合前面的 POM 结果来看，POM 照片中介观尺度的片状物质在微观上具有片层周期结构，而纤维具有六方结构，SAXS 检测数据与 POM 测试结果获得了很好的统一。

为了更直观地呈现 K 离子浓度对 P52C 分子溶致液晶结构的影响，图 4.11b 给出了液晶相 (10) 面的晶面间距 d_{10} 随 $K^+/P52C$ 摩尔比的变化，其中 d_{10} 的数据由图 4.11a 中各条曲线得来。在图 4.11b 中，L (lamella) 代表了片层相结构，H (hexagonal) 代表六方相结构，图中虚线划分了各相区的 $K^+/P52C$ 摩尔比值范围。从图中可以看到，由于片层相到六方相的转变， d_{10} 出现了跳跃式的变化，诱导相转变的 K 离子比例约为 0.4，考虑到一个 P52C 分子中含两个磺酸 H，也即是说只需将 P52C 分子中 20% 的磺酸 H 置换为 K 离子，便可以诱导溶致片层相到六方相的转变。此外，K 离子诱导形成的六方相可以在较宽的 K 离子浓度范围内稳定存在，在此浓度区间内随着 K 离子摩尔比值的增加，六方相 d_{10} 逐渐增大，也即是说 K 离子加入越多，六方相柱间距越大。当 K 离子加入超过 2.2 的摩尔比值时，六方相 (10) 峰基本消失，代表有序的六方相结构已被破坏，在图 4.11b 中以斜线表示。所以，P52C 分子在水中的液晶相结构受加入 K 离子的影响，加入 K 离子的浓度控制着其液晶相结构的形成及破坏。

前面的 SAXS 研究表明当 $K^+/P52C$ 摩尔比大于 2.2 时，溶液样品的六方相结构被破坏，那么其分子尺度的组装结构是否同样被破坏呢？为此，我们测试了高摩尔比下溶液样品的 WAXD，并将结果与六方相时的 WAXD 曲线对比。图 4.12 呈现了在三个摩尔比下 2.0、2.8 和 4.0 溶液样品的一维 WAXD 曲线，样品浓度统一为 0.158 mmol/mL。从前面的 WAXD 研究中我们知道（图 4.9b），六方相样品的 WAXD 曲线在 17.7 nm^{-1} 处出现散射峰，对应周期距离 0.355 nm。通过对比图 4.12 中的三条曲线，我们发现即使样品 $K^+/P52C$ 摩尔比高达 4.0（SAXS 显示此时六方相已消失）， 17.7 nm^{-1} 处的 WAXD 散射峰依然存在，仅是散射强度略有减弱，表明此时分子间仍然具有有序结构，超分子组装体并未被全部破坏。六方液晶相结构被破坏而分子组装体仍然存在，这一现象表明分子间相互作用力要强于组装体间相互作用力，这与前述样品浓度对液晶结构的影响结果是一致的。

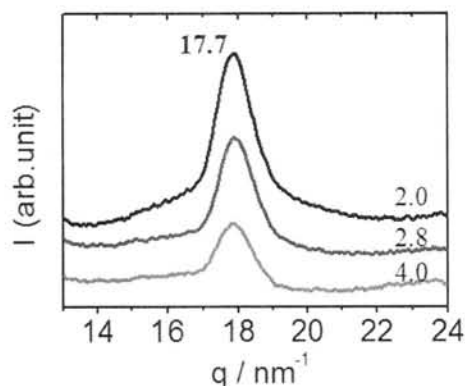


图 4.12 不同 $K^+/P52C$ 摩尔比下溶液样品的 WAXD 曲线，样品浓度以 P52C 分子计都为 0.158 mmol/mL ，图中右下角数值分别指示了相应曲线的摩尔比值。

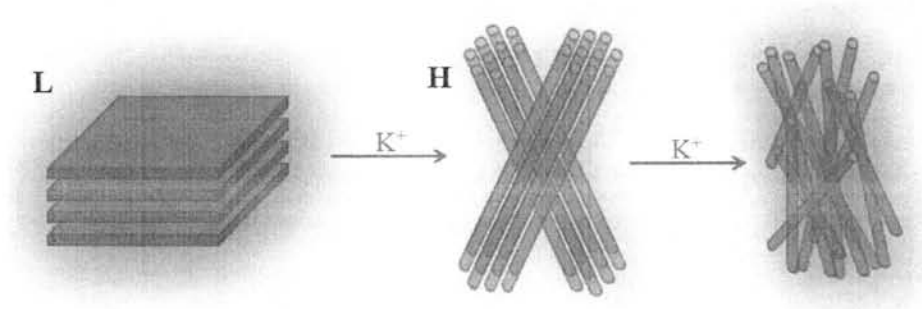


图 4.13 K 离子诱导的 P52C 分子在水溶液中的相结构转变示意图。

根据上述研究结果及分析我们知道，P52C 分子在水中形成的溶致液晶结构受加入 K 离子的浓度（或摩尔比）控制。加入约 0.4 摩尔比 ($K^+/P52C$) 的 K 离子便能诱导溶致片层相到六方相的结构转变，形成的六方相能维持其长程有序结构直到 2.0 的摩尔比 (P52C 分子中的 H 完全置换为 K)，继续增加 K 离子摩尔比将会破坏有序的六方相结构，但是超分子组装结构却能维持存在，图 4.13 直观地描绘了 P52C 分子在水中的这一受 K 离子调控的相变过程。此外，在 K 离子诱导的整个相变过程中，我们还发现形成的六方相相对 K 离子浓度敏感。加入 K 离子越多，六方相柱间距越大， K 离子浓度高到一定程度时，六方相甚至被破坏，这表明加入的 K 离子起到了削弱六方相柱间相互作用的效果。可是另一方面，形成的超分子柱体却能在六方相有序结构被破坏的情况下稳定存在，表明分子间相互作用很难受 K 离子加入的影响。为了便于分析 K 离子对 P52C 分子在水中形成结构的影响，我们将从两方面来考虑 P52C 分子在水中的聚集体结构，一是其液晶相结构，二是其分子组装结构。回顾整个结构转变过程，

将发现 K 离子浓度控制着分子组装结构及液晶相结构的形成,不同的是过量的 K 离子(是否过量以 P52C 分子中的 H 是否已被完全置换为 K,也即是以 2.0 摩尔比为界)几乎不影响分子组装结构但破坏液晶相结构,这可能源自维持组装体和液晶相的相互作用并不相同,两种相互作用力在某种程度上可以进行拆分。K 离子对 P52C 分子液晶结构的这种微妙调控作用将使 P52C 化合物及其衍生物有望成为一类新型的离子响应型液晶材料。在传统的热致型香蕉形液晶分子中,柔性分子链段具有调节液晶相结构的作用^[35,36],而在新型的全刚性香蕉形分子中,我们的研究结果证明离子同样具有丰富溶致液晶相态的效用,而且在溶致液晶体系中通过置换离子来实现对液晶相结构的调控将比在热致液晶中通过柔性链来调控更为方便和直接,这对于发展新型的溶致液晶功能材料的益处是不言而喻的。

4.3.5 溶致液晶片层相结构分析

前面的研究表明 P52C 和 P52CK2 分子在水中分别形成了片层相和六方相结构,而两种分子具有一样的刚性分子骨架,区别仅是外围反离子的不同,同样的刚性分子骨架如何排列形成两种不同的分子组装结构呢?因此,本节和下节将分别对片层相和六方相中的分子组装结构进行分析和讨论。从 P52C 分子的化学结构来看,香蕉形分子的两端为两个亲水的磺酸基团,中间为疏水的臂,似乎 P52C 分子只需彼此相互平行排列形成单分子层就能在水中稳定存在,因为这样的组装结构既能将亲水基团分布在层表面接触水,又能将疏水臂隐藏在层内。那真实情况是否如此呢?根据 4.3.3 节的研究,P52C 溶液体系最大的片层长周期 L 约为 9.7 nm,然而一个 P52C 分子的长度仅有约 3 nm,若 P52C 分子在水中形成的片层周期结构由单分子层构建,相邻层间将有 6.7 nm 的水层,尺寸远大于单分子层厚度,这样的片层周期结构看起来很奇怪也很难让人理解。从前面的 SAXS 研究中我们还知道,随着 P52C 样品浓度的升高,片层长周期 L 逐渐减小,考虑到分子片层结构的稳定性,也即是说水层厚度在逐渐减小。所以如果样品浓度不断升高,在不发生相变的前提条件下,水层完全消失时的片层长周期距即是分子片层厚度。

基于上述设想,我们利用 SAXS 跟踪了 P52C 溶液样品的干燥过程(也即是样品浓度逐渐升高的过程),图 4.14A 和 B 分别给出了 0.201 mmol/mL 的 P52C 溶液样品干燥过程中的二维 SAXS 花样和相应的一维积分曲线,干燥过程为室温下敞开溶液体系自然挥发水分。在图 4.14A 中,二维散射图下方的数值指示了片层相(10) 散射峰的 q 值,单位为 nm^{-1} ,箭头方向指示干燥过程。从图 4.14

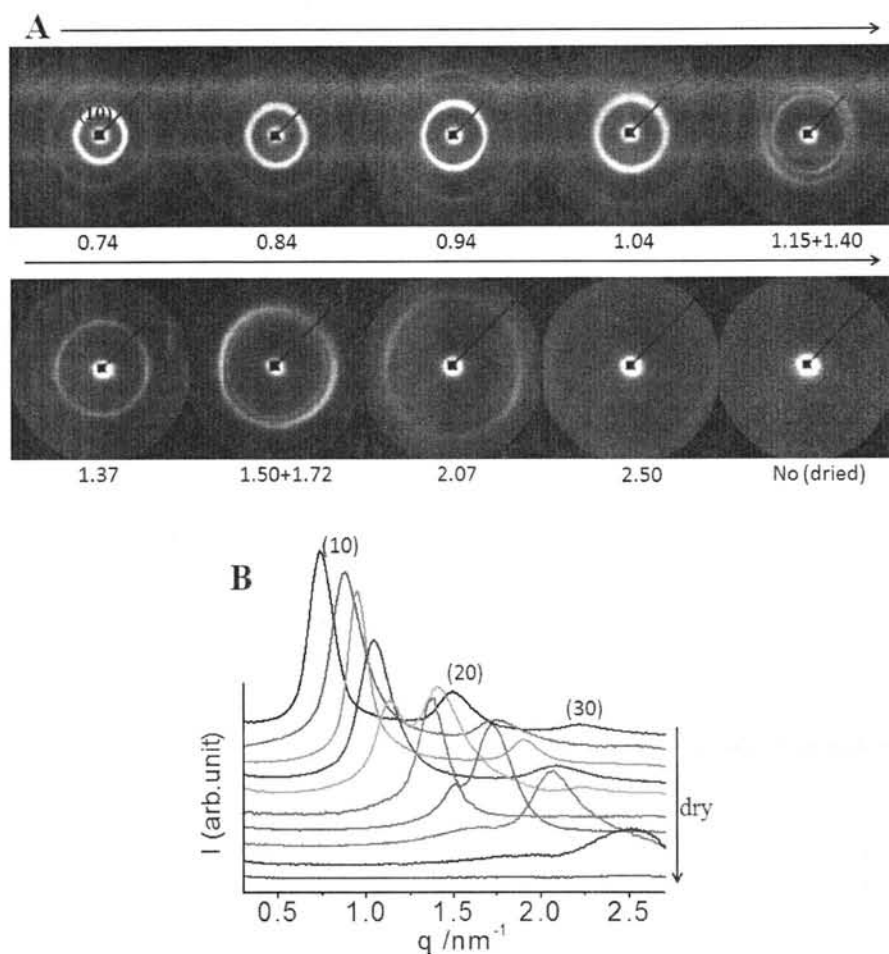


图 4.14 (A) P52C 水溶液样品干燥过程中的二维 SAXS 花样, 每幅图下方数值指示了一阶散射 (10) 的 q 值, 单位为 nm^{-1} , 箭头方向指示干燥过程; (B) 与 (A) 中二维图一一对应的一维 SAXS 积分曲线, 右边箭头指示干燥方向。

中可看到, 随着干燥过程的进行, (10) 散射峰的 q 值逐渐从 0.74 nm^{-1} 增大到 2.50 nm^{-1} , 2.50 nm^{-1} 的 q 值也达到了探测器最大的检测角度, 完全干燥后的固体样品已经不能观察到 (10) 散射峰。这一 q 值逐渐增大的过程, 代表着片层长周期 L 在逐渐减小, 说明水分的挥发, 导致了分子片层的靠近。 0.74 nm^{-1} 到 2.5 nm^{-1} 的 q 值变化对应片层长周期从 8.5 nm 减小到 2.5 nm , 按照这样的变化趋势, 干燥后的固体样品的片层长周期应在 2.5 nm 以下, 所以在 2.5 nm^{-1} 的 q 值检测范围内没有观察到固体样品的散射信号。另外值得一提的是, 干燥过程中样品甚至出现了两个 (10) 散射峰的现象, 如散射图中呈现的 1.15 和 1.40 nm^{-1} 或 1.50 和 1.72 nm^{-1} 处的双峰。这样的散射特征的出现, 可能主要由以下两方面

的原因引起。一是样品快速干燥过程中水分挥发的不均匀性，可能导致样品局部区域的片层结构不相同，如样品表层水分挥发快而内层挥发慢使得样品可能具有两种片层长周期；二是样品干燥过程中可能存在亚稳的片层周期结构，从而出现两个(10)散射峰。另外，这里并不打算讨论散射峰强和峰宽，因为样品处于动态变化过程中，峰强和峰宽受到很多外界因素变化的影响，如样品的均匀性、片层取向、样品厚度、散射背底等因素。

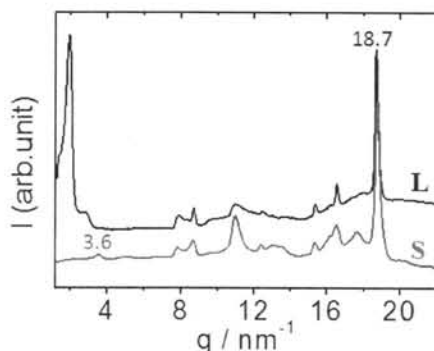


图 4.15 P52C 水溶液样品 (L, 0.23 mmol/mL) 和固体样品 (S, Solid) 的同步辐射 WAXD 曲线对比。

为了了解干燥前后样品的分子组装结构是否发生变化，我们分别测试了 P52C 水溶液和固体样品的同步辐射 WAXD 曲线，并将两条曲线作于图 4.15 中进行对比，图中 L 曲线代表溶液样品，S 代表固体。通过对比两条散射曲线，发现溶液样品 4 nm^{-1} 以上的宽角散射峰位在固体样品中全部拥有，并且两条散射曲线差别极小，表明样品在水溶液状态下的分子组装结构在固体中完全被保留下来，且片层中的分子排列情况从溶液到固体状态变化极小。再看图 4.15 中 4 nm^{-1} 以下的 q 值区域，发现固体样品在 3.6 nm^{-1} 处出现散射峰，而溶液样品靠近 beam-stop 的散射峰为片层周期的高阶散射峰。 3.6 nm^{-1} 的 q 值对应着实空间中的间距约为 1.7 nm ，前面的 SAXS 研究表明 P52C 固体样品的片层周期至少应在 2.5 nm 以上，所以 1.7 nm 的周期间距应为固体样品的片层周期。然而，如前所述，P52C 分子的长度约有 3 nm ，即使其形成单分子层，层间距也应在 3 nm 以上， 1.7 nm 的周期距离仅比 3 nm 的一半略大。考虑到 P52C 分子的弯曲形状，其极有可能以反向穿插的方式使臂平行排列形成密堆结构，这样的密堆结构将呈现接近半个分子长度的周期间距，与 1.7 nm 的晶面间距不谋而合，所以 P52C 分子在固体样品中是以反向穿插的方式形成密堆结构。

通过 WAXD 曲线的对比，我们知道从溶液到固体状态 P52C 分子的排列方式变化极小，溶液时的片层周期结构可能仅由固体时密堆结构的分子层间距离

扩张造成，或者说溶液时的片层结构应具有固体时密堆结构的相关特征。为了获得溶液中片层结构的电子密度轮廓图，我们拟合了 0.086 mmol/mL 溶液片层相的 SAXS 数据并进行了电子密度的反演。图 4.16A 给出了溶液样品扣除背底散射前后的 SAXS 曲线，其中扣除的背底曲线是 0.057 mmol/mL 溶液的散射曲线。从图中可看到，减去背底散射后，片层相的 SAXS 曲线的基线十分平整，表明此时的 SAXS 曲线几乎为纯净的片层相的散射信号。注意到扣除的背底散射曲线中，也即是 0.057 mmol/mL 的溶液中存在一个散射宽峰，说明样品在低浓度体系中存在短程有序结构。另外，对比扣除背底前后的片层相 SAXS 曲线，发现 0.086 mmol/mL 的溶液中也存在类似的短程有序结构。结合图 4.8a 和图 4.9a 再来看 P52C 分子在水中的自组装行为，我们有了更深入的认识，在低浓度下分子聚集体间形成短程无序结构，样品浓度的升高使得聚集体间相互靠近，达到某一临界值后继续增加浓度或者说继续加入样品分子将迫使短程无序结构转变为有序的片层周期结构，有序片层相的形成过程受样品浓度控制。

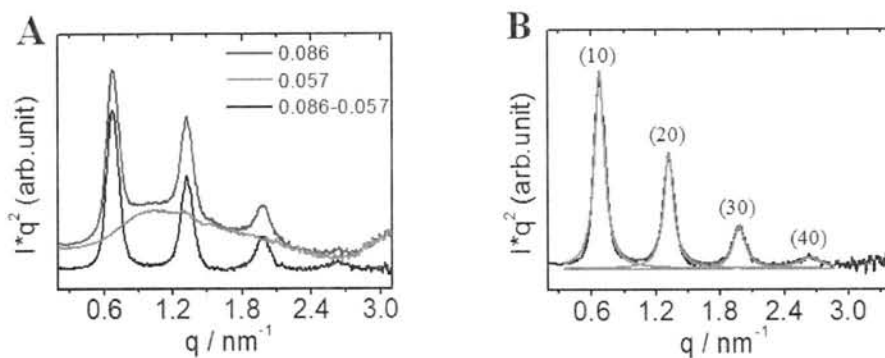


图 4.16 (A) P52C 水溶液样品的一维 SAXS 曲线，从上到下依次为 0.086 mmol/mL 溶液、0.057 mmol/mL 溶液、上述两条曲线之差；(B) 0.086 mmol/mL 溶液样品的 SAXS 曲线扣除背底散射后的峰强拟合。

在图 4.16B 中我们对扣除背底散射后的 SAXS 曲线进行了峰强的拟合，通过拟合获得了四个散射峰 (10) (20) (30) 和 (40) 的峰位及峰强数据，相应的结果被统计于表 4.1 中作为反演电子密度分布的相关数据。利用式 (4-1) 中的片层相电子密度反演公式，我们获得了 $(0 \pi 0 0)$ 相位组合下沿片层周期方向的电子密度曲线，并作于图 4.17A 中。从图中可看到，在 9.4 nm 的一个片层周期内，电子密度曲线出现了两个高密度峰值，并伴随两个中等密度的肩峰。根据这样的电子密度曲线特征，我们提出了图 4.17B 中的分子排列模型。在提出的分子模型中，三层 P52C 分子相互反向穿插形成片层结构，穿插结构就像齿轮耦合一样互锁形成一个稳定的片层，分子臂穿插的重叠区域将具有较高的电子密度，在图中以黄色方框标注。通过图 4.17B 中分子模型与电子密度曲线

的对比,说明提出的分子模型与电子密度曲线吻合得较好。通过前面的 WAXD 研究,我们知道 P52C 分子在固体样品中也是以反向穿插的方式形成密堆结构,所以溶液时的片层结构仅是固体时密堆结构的分子层间距扩张,在结构演化过程中不存在分子聚集结构的破坏和重排,也就不影响 WAXD 的主要散射峰,因为垂直于分子平面的 pi-pi 堆叠不受影响。提出的分子排列模型与溶液及固体样品的 WAXD 结果具有良好的自洽性,表明所提的片层组装模型是合理的。

表 4.1 0.086 mmol/mL P52C 溶液样品 SAXS 曲线的拟合结果及用于反演电子密度分布的相位角数据

n	q (nm ⁻¹)	I _n	φ	L=9.4 nm
(10)	0.66	1.00	0	
(20)	1.32	0.59	π	
(30)	1.98	0.26	0	
(40)	2.63	0.13	0	

$$\rho(x) = \sum_{n=0}^N A_n \cos(q_n x) = A_0 + \sum_{n=1}^N \sqrt{I_n} \cos\left(\frac{2\pi n}{L} x\right) \cos \varphi \quad (4-1)$$

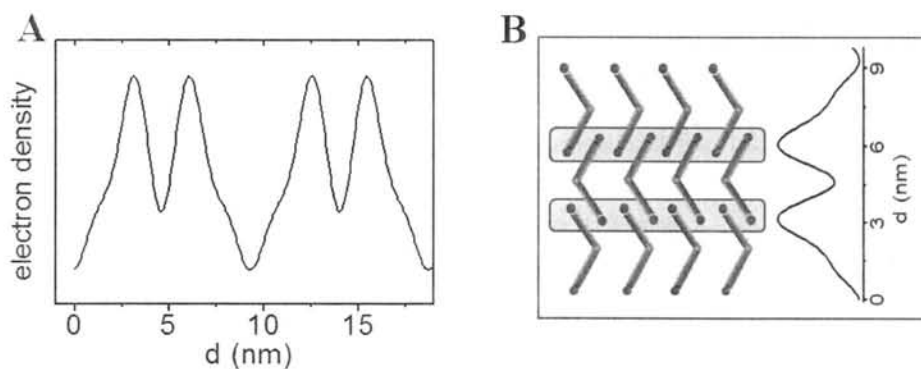


图 4.17 (A) 0.086 mmol/mL P52C 水溶液中片层相的一维电子密度曲线; (B) 根据电子密度曲线提出的分子片层组装模型。

通过上述 SAXS, WAXD 研究以及电子密度分析,我们知道香蕉形 P52C 分子从溶液到固体的过程伴随着片层周期结构的形成及演化,为了直观地体现这一过程中的结构变化,图 4.18 给出了 P52C 分子在各个样品状态下的分子组装模型示意图。图中从左到右依次为在低浓度的溶液中(0.057 mmol/mL 以下)

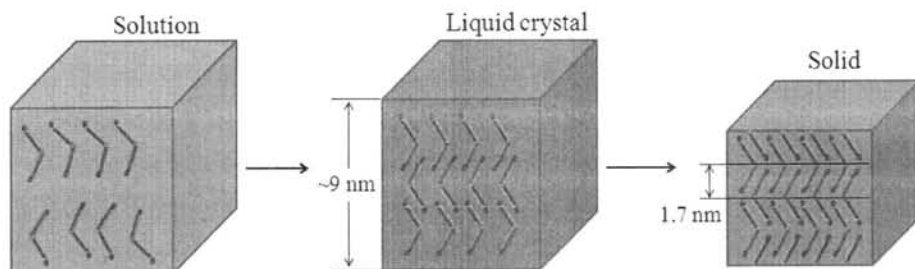


图 4.18 P52C 分子在不同样品状态下的分子组装模型示意图, 从左到右依次为低浓度的水溶液中长程无序结构、中等或高浓度下的长程有序片层结构 (图中仅为一个长周期内的片层结构)、固体时的紧密堆积结构。

形成短程有序的聚集体结构、在中等或高浓度下 (0.087 mmol/mL 以上) 形成长程有序的片层相结构、在固体状态形成紧密堆积结构。P52C 分子的这种组装结构转变过程实际上是分子浓度控制的片层结构演化过程。在这一结构变化过程中值得注意的是, 一、形成的片层相结构具有大范围可变的长周期, 显示了形成的片层周期结构的巨大容忍度, 这可能与分子中磺酸 H 的可变电离度有关; 二、浓度的升高仅带来片层间距的缩短, 而不影响分子间的组装结构, 并且片层相液晶中的分子组装体就具有固体中的晶体结构特征, 这是全刚性分子形成溶致液晶的独特性质。相信关于 P52C 分子及其类似物的研究将会发展成为刚性香蕉形分子溶致液晶研究的新方向, 与传统的热致液晶一起组成独特的香蕉形液晶体系。

4.3.6 溶致液晶六方相结构分析

根据前面 4.3.1 节的研究结果, 我们知道 P52CK2 样品在水溶液中形成了六方柱状相液晶, 那么与 P52C 分子骨架一样的 P52CK2 分子又是如何组装形成圆柱结构的呢? 这一问题将在本节中予以分析和讨论。首先, 我们利用 P52CK2 样品的 SAXS 数据进行了六方相的电子密度重构。图 4.19 给出了 P52CK2 样品在 0.143 mmol/mL 浓度下的 SAXS 曲线拟合结果, 通过拟合获得了 (10) (11) 和 (20) 三个主要散射峰的峰强数据, 再经过多重性校正, 将得到用于反演电子密度的峰强数据。表 4.2 则列出了用于反演六方相二维晶胞的电子密度的各项数据。由于散射峰相位角的不确定性, 我们分别尝试了几种可能的相位组合, 用于电子密度的反演, 再从获得的电子密度图中分析得到合理的相位组合。如图 4.20 所示, 四种相位组合分别给出了四种不同的二维晶胞电子密度图, 图中相位组合的正号和负号分别代表了相角为 0 和 π , 顺序依次为 (10) (11) 和 (20) 散射峰, 坐标单位为 \AA , 红色代表高密度区, 蓝色为低密度区。从不同相位组

合的电子密度图来看, 相位组合为 $(++-)$ 和 $(+-+)$ 的电子密度图极不合理, 因为在我们的溶致液晶体系中水相应为连续相, $(++-)$ 和 $(+-+)$ 的电子密度图中不存在连续相结构, 所以这两种相位组合应予以排除。另外, 在 $(+++)$ 相位组合的电子密度图中, 高密度区的分子组装体中心具有很好的圆对称性, 外围却显示了最低密度值的六边形电子密度分布, 这样的密度分布图形代表的分子组装结构要排列形成六方相是很难让人理解的。因此, 只有 $(+--)$ 的相位组合给出的电子密度图最为合理, 所示密度图很好地体现了六方柱状相的结构特征, 此外图中显示的圆柱直径约为 8 nm , 与 TEM 表征获得的纤维直径 8 nm 十分吻合。通过 4.3.3 节的研究, 我们知道形成的六方柱状相在水中显示了良好的溶胀特性, 即随着样品浓度的降低, 六方相柱间距逐渐扩大, 在一定浓度范围内并不破坏圆柱组装结构和六方对称的长程有序结构。基于相结构的这种溶胀行为, 我们利用相位分析的溶胀法验证了 $(+--)$ 组合的合理性 (详细方法参见附录), 所得结果显示 $(+--)$ 的相位组合下, 电子密度图同样显示了良好的溶胀特性, 所以 $(+--)$ 的相位组合与六方相的溶胀特性是自洽的, 这进一步证明了 $(+--)$ 相位组合的正确性。

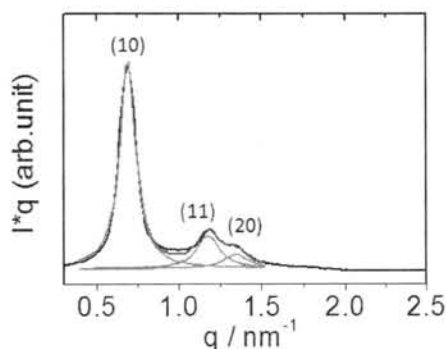


图 4.19 P52CK2 水溶液样品在 0.143 mmol/mL 浓度下的 SAXS 曲线拟合

表 4.2 用于反演 P52CK2 水溶液体系 (0.143 mmol/mL) 电子密度的 SAXS 数据及相位角数据, 强度 I 已经过 Lorentz 和多重性校正。

(hk)	$q\text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$I\text{ (hk)}$	$\varphi(hk)$	$a=107\text{ \AA}$
(10)	0.68	1.00	0	
(11)	1.18	0.39	0 or π	
(20)	1.36	0.22	0 or π	

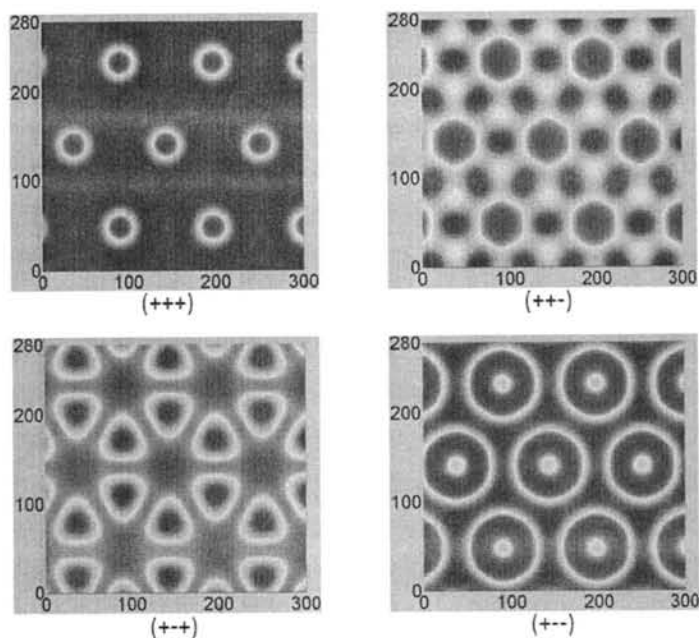


图 4.20 SAXS 数据重构的六方相电子密度分布图，图中红色代表高密度区，蓝色为低密度区，坐标单位为 \AA ，每幅图下方括号内符号指示了相位角归属情况。

通过上述分析，我们确定了 (+--) 的相位组合，图 4.20 中 (+--) 组合下的电子密度图即代表了六方相二维晶胞的电子密度分布。根据电子密度图，P52CK2 分子在水中组装形成了圆柱结构，可是 P52CK2 分子为香蕉形状，其只有采取螺旋堆叠的方式才有可能形成圆柱组装体。若体系中形成手性的组装体，将有可能检测到圆二色光谱 (CD) 信号，因此我们测试了 P52CK2 溶液样品的 CD 光谱。为了排除高浓度下液晶取向对测试结果的干扰，我们测试了较低浓度的样品溶液，图 4.21 给出了 P52CK2 和 P52C 溶液样品在 0.029 mmol/mL 浓度下的 CD 光谱对比，图中曲线 C 代表 P52C 样品，K-1 和 K-2 曲线代表了 P52CK2 样品不同测试批次的结果。从测试的 CD 谱图来看，在 0.029 mmol/mL 浓度下 P52C 样品并不呈现科顿效应，无 CD 信号；而 P52CK2 样品中却存在明显的科顿效应，出现 CD 信号，但不同批次样品的测试结果却给出基本呈镜像对称的 CD 曲线，表明体系中既有左手螺旋也有右手螺旋的超分子组装体。考虑到 P52CK2 分子中并不含手性基团，CD 测试到的宏观手性说明体系中存在手性对称破缺现象，只不过左手和右手螺旋的超分子组装体具有同等出现的机会。P52CK2 超分子体系中的这种手性对称破缺特性可能与其分子组装体间的协同相互作用以及氢键形成的方向性等因素有关。

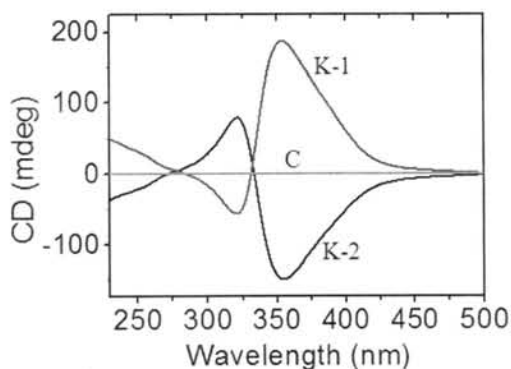


图 4.21 P52CK2 和 P52C 分子水溶液的紫外圆二色光谱，样品浓度都为 0.029 mmol/mL，K-1 和 K-2 曲线代表了不同测试批次的 P52CK2 样品，C 为 P52C 样品。

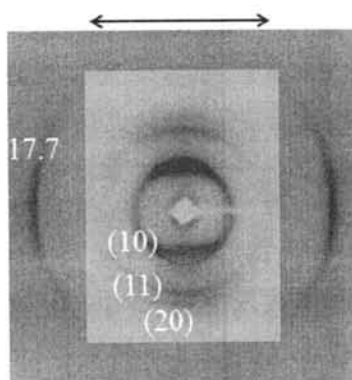


图 4.22 P52CK2 液晶样品取向后的二维 SAXS 和 WAXD 花样，溶液样品浓度为 0.158 mmol/mL，双箭头方向指示了剪切方向。

由于 P52CK2 分子在水中组装形成了大量的纤维结构，其液晶样品（尤其在高度下）极易在剪切作用下获得取向，为了进一步了解超分子螺旋圆柱中的分子排列情况，我们测试了 P52CK2 液晶样品取向后的 SAXS 和 WAXD。图 4.22 呈现了取向液晶样品的二维 SAXS 和 WAXD 图案，图中双箭头方向指示剪切方向，从图中可看到，SAXS 的三个散射峰 (10) (11) 和 (20) 出现在垂直于剪切方向上，说明六方相中的圆柱平行于剪切方向取向；而 17.7 nm^{-1} 处的 WAXD 散射弧出现在平行于剪切方向上，说明分子沿圆柱长轴方向上进行堆叠，这与图 4.4 中的 POM 检测结果是一致的，此外 17.7 nm^{-1} 的 q 值指示了 0.355 nm 的层间堆叠周期。从前面反演获得的电子密度图中我们知道六方相中圆柱的直径大约是 8 nm ，然而 P52CK2 分子的长度仅有约 3 nm ，所以超分子圆柱的截面应为 P52CK2 分子的团簇，或者说圆柱内的一个堆叠层应由多个 P52CK2 分子组成，但具体的分子个数还有待进一步的研究。目前我们还不能明确地提出超分

子螺旋圆柱的分子组装模型，但是随着研究的深入，相信螺旋圆柱的组装方式及形成原因将会被逐渐揭示。此外，可以肯定的一点是，香蕉形的 P52C 分子在置换离子前后出现的巨大的分子组装结构转变，说明全刚性的香蕉形分子在形成溶致液晶方面具有极大的灵活性及可塑性，这对于发展新型的香蕉形分子的溶致液晶体系大有裨益。

4.4 本章小结

本章以全刚性的香蕉形 P52C 分子为研究对象，通过 XRD, POM, TEM 等研究手段，从置换离子种类、样品分子浓度、离子置换比例等方面，详细研究了香蕉形分子置换离子前后在水中的超分子组装结构。研究发现，一、P52C 分子在水中受浓度控制形成片层周期结构，片层相的长周期随浓度增加而逐渐减小，形成的片层结构具有分子反向穿插的排列方式，溶致片层内的分子组装便有了固态晶体的结构特征，干燥过程仅造成分子层间距缩短并不破坏分子组装结构；二、碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+) 能诱导 P52C 分子在水中从溶致片层相转变为六方柱状相，六方相中超分子圆柱由分子团簇螺旋堆叠而成，直径约为 8 nm；三、以 K 离子诱导形成六方相为例，发现 P52C 分子从片层相到六方相的转变受加入 K 离子的浓度控制，0.4 的 $\text{K}^+/\text{P52C}$ 摩尔比便能诱导形成长程有序的六方相，长程有序的六方结构能维持至 2.0 的摩尔比（即分子中的磺酸 H 被完全置换）而不被破坏，继续加入 K 离子将迅速破坏六方相的长程有序结构。总之，全刚性的 P52C 分子作为一种新型的香蕉形溶致液晶分子，其所展现的独特的超分子组装行为极大丰富了香蕉形液晶领域的研究，其液晶体系也有望成为一种刺激响应性工具应用于离子检测等方面。

参考文献

- [1] Laschat S, Baro A, Steinke N, et al. 2007. Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic electronics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 4832-4887.
- [2] Kastler M, Pisula W, Laquai F, et al. 2006. Organization of charge-carrier pathways for organic electronics [J]. *Adv. Mater.*, 18: 2255-2259.
- [3] Sergeyev S, Pisula W, Geerts YH. 2007. Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1902-1929.
- [4] Pisula W, Feng XA, Mullen K. 2010. Tuning the Columnar Organization of Discotic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. *Adv. Mater.*, 22: 3634-3649.
- [5] Gin DL, Gu WQ, Pindzola BA, et al. 2001. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 34: 973-980.
- [6] Kato T. 2010. From Nanostructured Liquid Crystals to Polymer-Based Electrolytes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 7847-7848.
- [7] Gu WQ, Zhou WJ, Gin DL. 2001. A nanostructured, scandium-containing polymer for heterogeneous Lewis acid catalysis in water [J]. *Chem. Mater.*, 13: 1949-1951.
- [8] Miller SA, Kim E, Gray DH, et al. 1999. Heterogeneous catalysis with cross-linked lyotropic liquid crystal assemblies: Organic analogues to zeolites and mesoporous sieves [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38: 3022-3026.
- [9] Yoshio M, Mukai T, Ohno H, et al. 2004. One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 994-995.
- [10] Kato T. 2002. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures [J]. *Science*, 295: 2414-2418.
- [11] Miyajima D, Araoka F, Takezoe H, et al. 2011. Electric-Field-Responsive Handle for Large-Area Orientation of Discotic Liquid-Crystalline Molecules in Millimeter-Thick Films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50: 7865-7869.
- [12] Percec V, Dulcey AE, Balagurusamy VSK, et al. 2004. Self-assembly of amphiphilic dendritic dipeptides into helical pores [J]. *Nature*, 430: 764-768.
- [13] Prehm M, Liu F, Zeng XB, et al. 2011. Axial-Bundle Phases - New Modes of 2D, 3D, and Helical Columnar Self-Assembly in Liquid Crystalline Phases of Bolaamphiphiles with Swallow Tail Lateral Chains [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 4906-4916.
- [14] Niori T, Sekine T, Watanabe J, et al. 1996. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules [J]. *J. Mater. Chem.*, 6: 1231-1233.

- [15] Link DR, Natale G, Shao R, et al. 1997. Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules [J]. *Science*, 278: 1924-1927.
- [16] Sekine T, Niori T, Sone M, et al. 1997. Origin of helix in achiral banana-shaped molecular systems [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 36: 6455-6463.
- [17] Reddy RA, Tschierske C. 2006. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems [J]. *J. Mater. Chem.*, 16: 907-961.
- [18] Takezoe H, Takanishi Y. 2006. Bent-core liquid crystals: Their mysterious and attractive world [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 45: 597-625.
- [19] Hough LE, Jung HT, Kruerke D, et al. 2009. Helical nanofilament phases [J]. *Science*, 325: 456-460.
- [20] Amabilino DB. 2009. How Deformation Can Lend a Hand to Molecular Ordering [J]. *Science*, 325: 402-403.
- [21] Reddy RA, Zhu CH, Shao RF, et al. 2011. Spontaneous Ferroelectric Order in a Bent-Core Smectic Liquid Crystal of Fluid Orthorhombic Layers [J]. *Science*, 332: 72-77.
- [22] Dierking I. 2010. A New Twist on Chirality: Formation of Chiral Phases from Achiral Molecules in "Banana" Liquid Crystals through Elastic Deformations [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 29-30.
- [23] Schroder MW, Diele S, Pancenko N, et al. 2002. Evidence for a polar biaxial SmA phase (C-PA) in the sequence SmA-C-PA-B-2 [J]. *J. Mater. Chem.*, 12: 1331-1334.
- [24] Dantlgraber G, Eremin A, Diele S, et al. 2002. Chirality and macroscopic polar order in a ferroelectric smectic liquid-crystalline phase formed by achiral polyphilic bent-core molecules [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 2408-2412.
- [25] Deb R, Nath RK, Paul MK, et al. 2010. Four-ring achiral unsymmetrical bent core molecules forming strongly fluorescent smectic liquid crystals with spontaneous polar and chiral ordered B7 and B1 phases [J]. *J. Mater. Chem.*, 20: 7332-7336.
- [26] Lee G, Carlton RJ, Araoka F, et al. 2013. Amplification of the Stereochemistry of Biomolecular Adsorbates by Deracemization of Chiral Domains in Bent-Core Liquid Crystals [J]. *Adv. Mater.*, 25: 245-249.
- [27] Pratibha R, Madhusudana NV, Sadashiva BK. 2000. An orientational transition of bent-core molecules in an anisotropic matrix [J]. *Science*, 288: 2184-2187.
- [28] Zhang YQ, Baumeister U, Tschierske C, et al. 2010. Achiral Bent-Core Molecules with a

- Series of Linear or Branched Carbosilane Termini: Dark Conglomerate Phases, Supramolecular Chirality and Macroscopic Polar Order [J]. *Chem. Mater.*, 22: 2869-2884.
- [29] Pezl G, Diele S, Weissflog W. 1999. Banana-shaped compounds - A new field of liquid crystals [J]. *Adv. Mater.*, 11: 707-724.
- [30] Jakli A. 2010. Electro-optical properties and possible applications of bent-core liquid crystals [J]. *Liquid Crystals Xiv*, 7775.
- [31] Huang YM. 2010. Self-assembled optical gratings with banana-shaped liquid crystals [J]. *Advances in Liquid Crystals*, 428-429: 12-23.
- [32] Kuang Y, Gao Y, Shi JF, et al. 2011. Supramolecular hydrogels based on the epitope of potassium ion channels [J]. *Chem. Commun.*, 47: 8772-8774.
- [33] Li JJ, Huang ND, Wang DL, et al. 2013. Highly ordered ultra long nanofibrils via the hierarchical self-assembly of ionic aromatic oligoamides [J]. *Soft Matter*, 9: 4642-4647
- [34] <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/polarized/firstorderplate.html>.
- [35] Tschierske C. 2007. Liquid crystal engineering - new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1930-1970.
- [36] Cheng XH, Bai XQ, Jing S, et al. 2010. Self-Assembly of Imidazolium-Based Rodlike Ionic Liquid Crystals: Transition from Lamellar to Micellar Organization [J]. *Chem. Eur. J.*, 16: 4588-4601.

第 5 章 全刚性分子形成超分子液晶的影响因素

5.1 前言

超分子液晶由于同时结合了精密的超分子组装结构与独特的液晶有序性，在高级液晶结构设计和材料多重功能研究方面具有重要意义^[1-10]。与目前备受关注的热致型超分子液晶相比，溶致超分子液晶的研究则发展缓慢。这一现象正是由于传统溶致液晶体系中较弱的分子间相互作用力导致组装结构较不稳定，加上溶液体系的流动性使其液晶材料的应用受到了很大限制^[11,12]。如何简单地有效地调控得到期望的更加稳固的组装纳米结构是目前溶致液晶体系亟需解决的问题^[13-15]。全刚性多臂分子作为溶致液晶超分子结构建造单元，不仅能给予组装体更强的分子间作用力和更稳固的结构，还能允许我们从多角度去实现对超分子液晶结构和性能的调控。与 Chromonic 液晶分子简单的板型结构不同^[16-18]，多臂分子的几何结构、对称性、臂种类、官能团分布都具有很大的变化自由度，这对于超分子液晶结构的系统化构建和功能性质的调节大有裨益。从单元分子结构到超分子组装结构，再到物理性质和功能器件的实现，这是多尺度材料设计的基本思想^[19]。这一思想就在研究树枝状^[20-23]及其他类型分子^[24,25]的超分子液晶和金属-有机框架化合物 (MOFs)^[26-28]上获得了良好的运用。比如在构建金属-有机框架化合物时，人们通过控制有机分子的几何形状和官能团分布等因素可制备获得不同结构维度、孔隙度、拓扑结构、以及功能性质的 MOFs, 使 MOFs 材料在气体存储和分离、催化等方面具有重大的应用价值^[29-32]。

全刚性多臂分子作为一类新型的溶致液晶分子，虽然目前还鲜有文献报道，但是其溶致液晶的研究也应遵循多尺度材料设计的基本思想。所以，系统化的研究对于认识和了解全刚性多臂分子构筑超分子液晶的影响因素极为重要，这也将为新型溶致液晶功能材料的设计奠定基础。在第三章中，我们研究了等臂长的三臂系列分子 P73, P72 及 P71 在水中的超分子组装，发现全刚性三臂分子形成的超分子组装结构很难受到分子臂末端离子分布的影响，外围离子基团主要影响分子的水溶性而不改变溶致液晶结构。本章将继续从疏水臂长和分子形状两个方面来揭示全刚性分子形成溶致液晶的影响因素。如图 5.1 所示，三臂的 P73 分子减少或增加一个臂将分别得到香蕉形的 P52C 分子或四臂的 P104 分子；在 P73 分子中增加一个疏水臂的长度将得到非 C_3 对称的 P83 分子，在 P52C 分子的中部增加疏水臂的长度将得到 P62C 和 P72C 分子，减少 P104 分子的疏水臂长将得到 P64 分子。前面两章中我们系统研究了 P73 系列分子和 P52C

分子在水中的溶致液晶行为。本章首先将介绍其余 P62C、P72C、P83、P104 和 P64 分子在水中的自组装行为，然后综合前面两章的研究结果，从分子形状、离子变化和疏水臂长等方面讨论全刚性分子形成溶致液晶的影响因素。

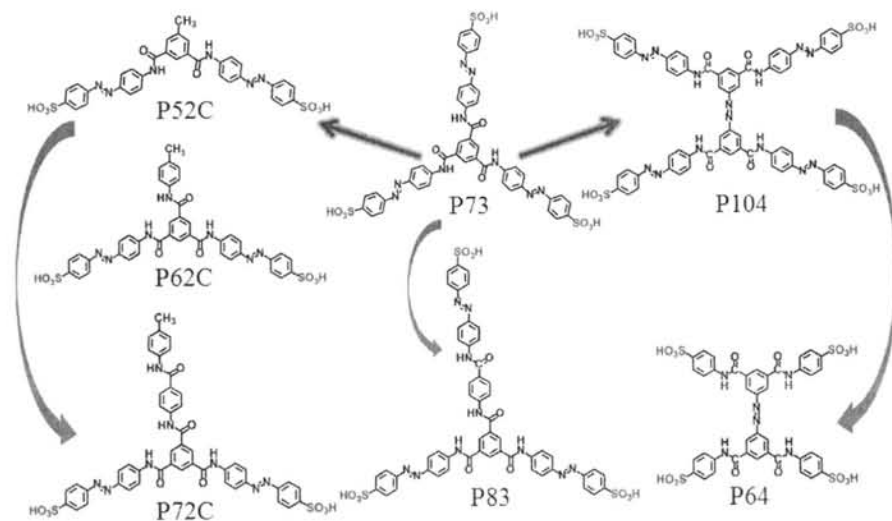


图 5.1 几种合成分子的结构演化，通过刚性臂数目的减少或增加，疏水臂的增长或缩短。

5.2 实验部分

5.2.1 实验样品

合成的 P62C、P72C、P83、P64、P104 分子样品，溶解于蒸馏水中配制成不同的浓度。P62C 和 P72C 分子置换 Li⁺、Na⁺、K⁺ 时使用相应的氢氧化物，Cs⁺ 的置换则使用 Cs₂CO₃。

5.2.2 实验仪器及方法

偏光显微镜测试 (POM): 使用奥林巴斯 (Olympus) BX-51-P 显微系统。偏光显微照片的拍摄选用了偏振附件 U-CPA*, 全波长补偿片采用 U-TP530, 波长为 530 nm。

紫外圆二色测试 (UV-CD): 在 Jasco J-810 紫外圆二色光谱仪 (Jasco 日本分光株式会社) 上进行。扫描波长范围 500-180 nm, 分辨率 0.5 nm, 样品层厚度约为 3 μm。

小角和宽角 X 射线散射 (SAXS 和 WAXD): 常规光源的小角和宽角 X 射

线散射实验在本课题组自行搭建的 X 射线散射装置上进行。光源为 30 W 微型 X 射线源 (Incoatec, GmbH), X 射线波长为 0.154 nm, 探测器为二维多丝正比室探测器 (Bruker Hi-star), 像素点个数为 1024×1024 , 像素点尺寸为 $105 \mu\text{m}$, SAXS 实验样品到探测器距离使用二十二酸银盐标定, WAXD 实验的距离使用 ipp 标定。二维小角和宽角 X 射线散射图案使用 Fit2D 软件进行积分等处理, 获得散射强度与散射矢量关系的一维曲线, 其中散射矢量 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ 为散射角, λ 入射 X 射线的波长。

5.3 结果与讨论

5.3.1 P62C 和 P72C 分子的溶致液晶

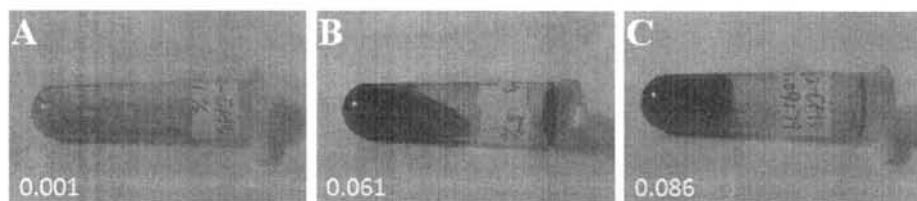


图 5.2 P62C 分子溶解于水中的实物照片, (A) 0.001 mmol/mL; (B) 0.061 mmol/mL; (C) 0.086 mmol/mL。

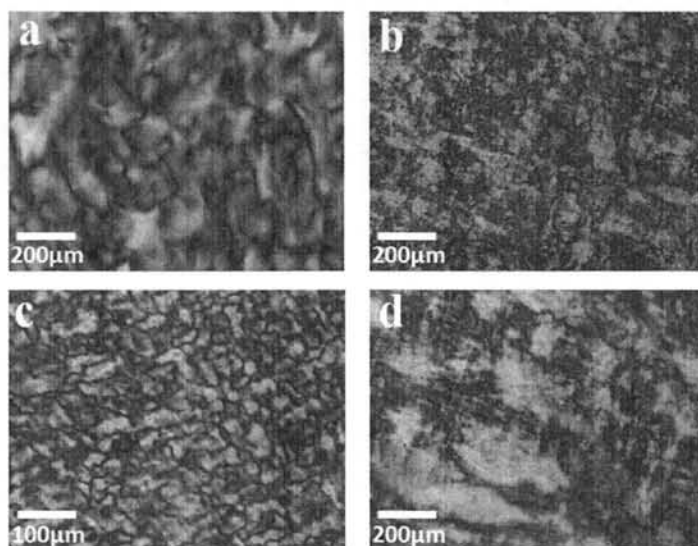


图 5.3 P62C 水溶液样品在 0.037 mmol/mL (a) 和 0.086 mmol/mL (b) 下的偏光显微镜照片; P72C 水溶液样品在 0.021 mmol/mL (c) 和 0.075 mmol/mL (d) 下的偏光显微镜照片。

通过在香蕉形的 P52C 分子的中部逐渐增加疏水臂的长度, 我们合成得到了 P62C 和 P72C 分子, 两种样品分子都能溶于水形成溶致液晶。图 5.2 给出了 P62C 分子溶于水后的实物照片, 样品分子在极低的浓度下呈现流动性很好的透明溶液 (A, 0.001 mmol/mL); 中等浓度下形成可流动的不透明溶液 (B, 0.061 mmol/mL); 较高浓度下则形成不流动的水凝胶 (C, 0.086 mmol/mL)。P72C 分子溶于水后与 P62C 分子表现出几乎一致的行为, 只不过其相应的溶液和凝胶浓度较 P62C 分子低。图 5.3 呈现了两种样品分别在其液晶和凝胶浓度下的 POM 照片, 图中 (a) 和 (b) 为 P62C 样品分别在 0.037 和 0.086 mmol/mL 浓度下, (c) 和 (d) 为 P72C 样品分别在 0.021 和 0.075 mmol/mL 的浓度下。通过对比 POM 照片 (b) 和 (d), 发现 P62C 和 P72C 样品在高浓度的凝胶状态下具有极为相似的介观织构, 说明它们可能具有类似的液晶相结构; 而在较低浓度下, P62C 和 P72C 水溶液都呈现了虎皮样式的液晶织构 (图 5.3a 和 c), 只不过 P72C 样品具有更小的相畴和更清晰的相区边界, 这可能与 P72C 样品在水中的溶解性较 P62C 差有关。另外, 虎皮样式的液晶织构暗示体系可能具有向列相液晶的结构特征^[16,17]。

A: P62C

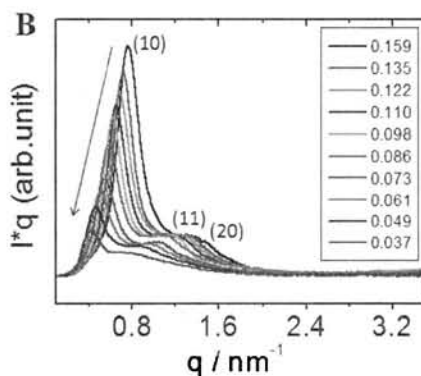
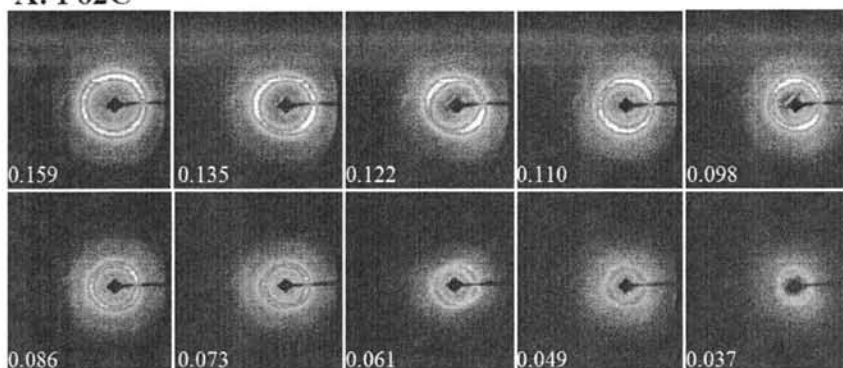


图 5.4 P62C 水溶液样品在不同浓度点下的二维 SAXS 花样 (A) 和一维积分曲线 (B), 图中数值指示了样品浓度, 单位为 mmol/mL。

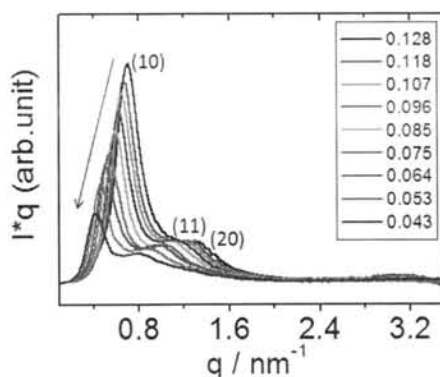


图 5.5 P72C 水溶液样品在不同浓度点下的 SAXS 一维积分曲线，曲线对应的数值指示了样品浓度，单位为 mmol/mL。

为了确定 P62C 和 P72C 溶液样品的液晶相结构，我们测试了两种水溶液体系在不同浓度下的小角 X 射线散射 (SAXS)。图 5.4 和图 5.5 分别给出了 P62C 和 P72C 水溶液体系随浓度演化的 SAXS 数据。在图 5.4 中，(A) 呈现了 P62C 溶液样品在不同浓度点下的二维 SAXS 花样，(B) 为相应的一维积分曲线，图中数值指示了样品浓度，单位为 mmol/mL。在高浓度下，P62C 溶液样品的 SAXS 曲线在 0.8 nm^{-1} 附近出现一个明显的散射峰，另外两个微弱的散射信号则出现在与第一个散射峰成 $3^{-1/2}$ 和 2 倍比例关系的 q 值处，这表明体系中存在六方有序结构，因此三个散射峰也分别被索引为 (10) (11) 和 (20)。值得注意的是，从 SAXS 曲线的形状来看，较宽的 (10) 散射峰宽和微弱的 (11) 和 (20) 散射信号，说明体系的六方有序性较差，或者说长程相关性较弱。另外，随着样品浓度的降低，(10) 峰的 q 值逐渐减小，指示六方相中柱间距逐渐增大。对比 P62C 与 P72C 两种溶液样品随浓度演化的 SAXS 曲线 (图 5.4b 与图 5.5)，发现 P72C 体系同样呈现了长程相关性较差的六方结构，两个体系不仅具有相似的液晶相结构，相结构随浓度变化的趋势也极为相似。

通过 POM 和 SAXS 的研究，P62C 和 P72C 分子在水中形成的溶致液晶相结构得以确定，两个液晶体系呈现出了十分相似的液晶织构和相结构，这说明从 P62C 分子到 P72C 分子结构上的变化并未对它们的液晶组装结构造成太大的影响。从两种分子体系给出的六方相 (10) 晶面间距来看，周期距离远大于单个分子的尺寸，若六方相由圆柱排列形成，则圆柱应为多分子的团簇堆叠而成。另外，SAXS 的数据表明形成的液晶六方相结构长程相关性较弱，但是在较宽的浓度范围内，六方有序性却可以维持存在。这种长程有序性较差的六方结构可能源自分子组装体或六方排列时形成的缺陷，这可能与 P62C 或 P72C 分子的固有形状有关。

5.3.2 抗衡离子对 P62C 及 P72C 液晶结构的影响

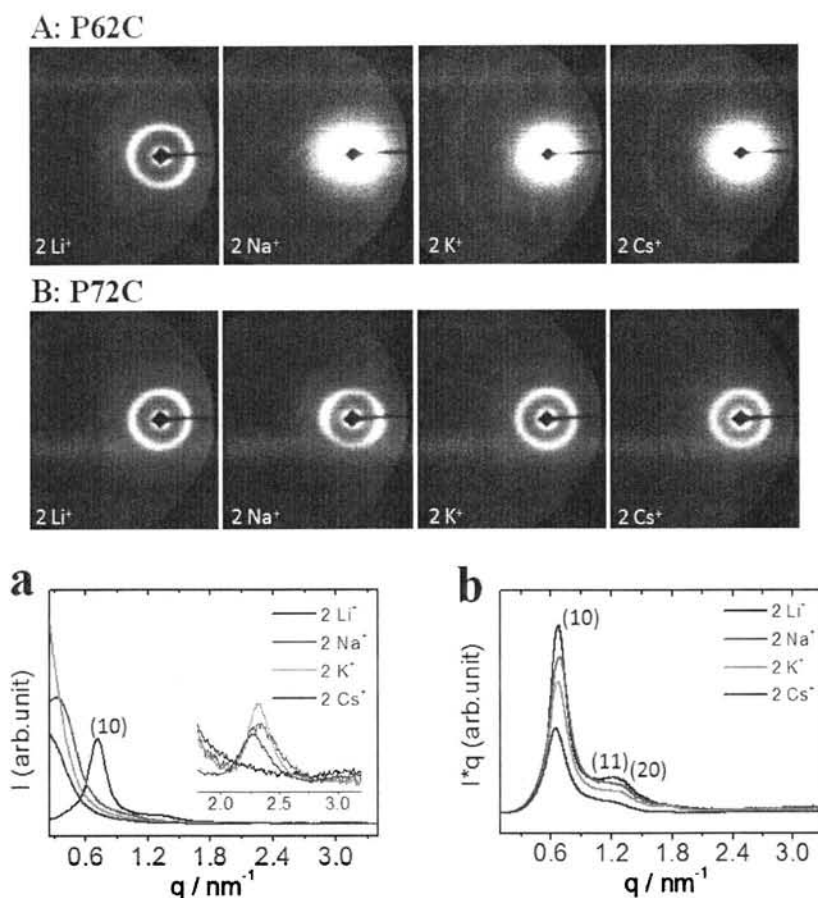


图 5.6 P62C 和 P72C 分子置换四种碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 后溶液样品的二维 SAXS 花样 (A, P62C; B, P72C) 和一维积分曲线 (a, P62C; b, P72C), 其中 P62C 样品浓度为 0.135 mmol/mL , P72C 样品浓度为 0.118 mmol/mL 。

为了研究离子对形成溶致液晶结构的影响, 我们将 P62C 和 P72C 分子中的磺酸氢分别置换为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 四种碱金属离子, 并将置换离子后的样品配制成一定浓度的水溶液。图 5.6 给出了 P62C 及 P72C 分子置换四种金属离子后的样品溶液的二维 SAXS 花样和相应一维积分曲线, 其中 P62C 分子浓度为 0.135 mmol/mL , P72C 分子浓度为 0.118 mmol/mL , 两者具有相同的质量-体积浓度。另外, 因为每个 P62C 或 P72C 分子中含两个磺酸氢, 所以图中以 2Li^+ 、 2Na^+ 、 2K^+ 、 2Cs^+ 表示分子中氢离子刚好被完全置换。从图 5.6A 和 a 显示的 P62C 分子置换离子后的溶液样品的 SAXS 数据来看, 置换 Li^+ 后, SAXS 曲线仍然具有六方相明显的 (10) 散射峰和微弱的高阶散射信号, 表明 P62C 溶液

样品中的六方液晶结构维持存在；但是置换 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 后，(10) 散射峰完全消失，而在靠近 beam-stop 的地方出现弥散而强烈的散射信号，同时在 q 值约 2.3 nm^{-1} 处出现一个峰强较弱的新散射峰，这说明原来的六方液晶结构已完全消失。置换碱金属离子后的 SAXS 数据表明，P62C 样品中的六方液晶结构在磺酸 H 置换为 Li^+ 后被保留，但在置换为 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 后被完全破坏。再看图 5.6B 和 b 中呈现的 P72C 分子置换离子后的 SAXS 数据，发现 P72C 样品在置换四种金属离子后，指示六方液晶结构的 SAXS 峰继续存在，并未发生较大改变，说明在 P72C 样品中形成的六方相结构相对较为稳定，不易受到置换离子的影响。但同时我们也应注意到，置换离子后六方相的 (10) 散射峰的半高宽按照 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的顺序逐渐变大，并且 (11) 和 (20) 散射峰逐渐减弱，这表明原来长程相关性就较弱的六方结构正在逐渐变得更加无序，这也是置换反离子后，P72C 样品的六方液晶结构最主要的变化。

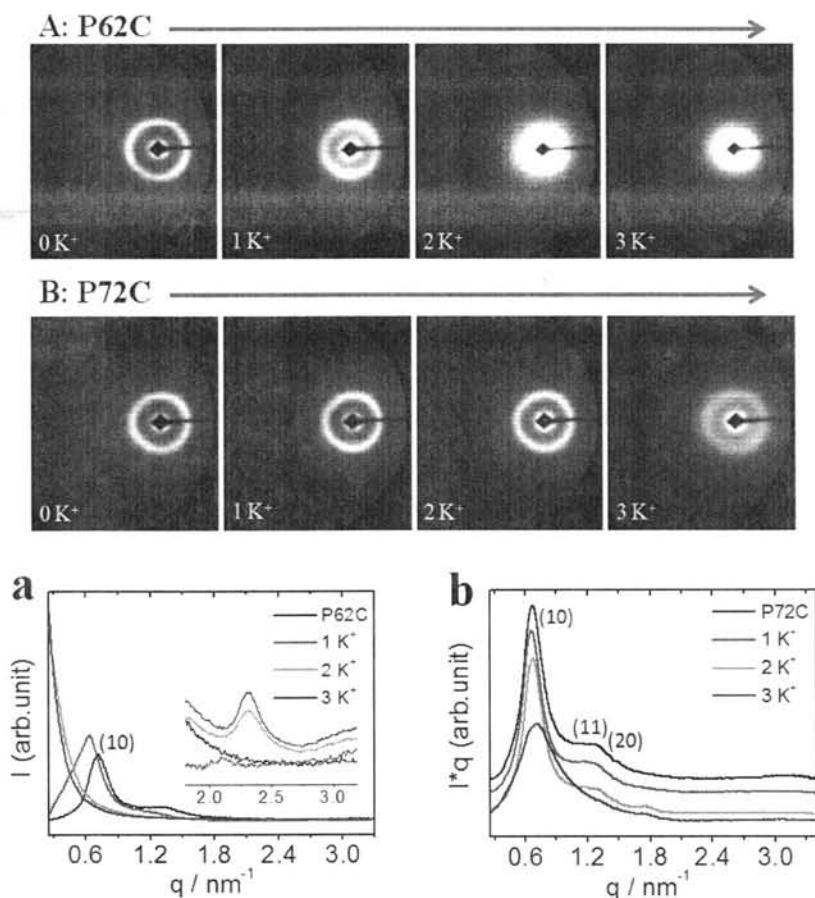


图 5.7 P62C 和 P72C 溶液样品加入不同摩尔比的 K^+ 后的二维 SAXS 花样 (A, P62C; B, P72C) 和一维积分曲线 (a, P62C; b, P72C)。

为了进一步研究磺酸 H 的置换比例对 P62C 和 P72C 样品六方相结构的影响,我们在 P62C 或 P72C 溶液样品中加入不同摩尔比的 KOH,并使用 SAXS 对各种样品进行检测。图 5.7 给出了两种溶液样品加入不同摩尔比的 K 离子后的 SAXS 检测结果,其中图 5.7A 和 a 分别为 P62C 样品体系的二维 SAXS 花样和一维积分曲线,P62C 分子浓度都为 0.135 mmol/mL,图中 K^+ 前的数字指示了加入的 $K^+/P62C$ 分子摩尔比例,0 K^+ 则表示置换 K^+ 的比例为 0,即纯 P62C 分子的水溶液;图 5.7B 和 b 为 P72C 样品体系的 SAXS 数据,P72C 分子的浓度统一为 0.118 mmol/mL。从图 5.7A 和 a 中可看到,当加入 1 倍摩尔比的 K^+ (即图中标注的 1 K^+),六方相的 (10) 峰迅速展宽,说明六方有序性在置换 K^+ 后很快被削弱,同时 (10) 峰位向 beam-stop 靠近,即 q 值减小,说明晶面间距在增大;当加入 2 倍或以上的 K^+ 摩尔比后,六方相的 (10) 散射峰完全消失,但在靠近 beam-stop 的地方出现弥散而强烈的散射信号,同时在 q 值约 2.3 nm^{-1} 处出现一个较弱的散射峰,这说明此时六方有序结构已被破坏。综合来看,P62C 溶液样品中形成的六方相结构很容易受到加入 K^+ (置换 H^+) 的影响,随着 K^+ 的加入,六方有序结构逐渐被破坏,加入 2 倍摩尔比的 K^+ 便使 P62C 样品中的六方相完全消失。再看图 5.7B 和 b 中给出的 P72C 样品置换不同摩尔比例 K^+ 后的 SAXS 数据,发现加入不同摩尔比的 K^+ 后,样品的 SAXS 信号并未发生较大的改变。随着 K^+ 的加入直到 2 倍的摩尔比,指示溶液样品中六方相结构的 SAXS 峰一直存在,并且峰位和峰形都几乎没有变化,这表明当加入 K^+ 在 2 倍以内的摩尔时,P72C 溶液样品中形成的六方相可以稳定存在,不受置换 K^+ 的影响;当增加 K^+ 的摩尔比到 3 时,六方相的 (10) 散射峰很快展宽,并且高阶散射峰基本消失,表明此时六方有序结构开始受到破坏。综合来看,P72C 分子在水中构建的六方相结构比较稳定,不易受到 K^+ 置换的影响。与 P62C 分子相比,P72C 分子在水中形成的六方相对反离子置换具有更大的容忍度,液晶结构明显比 P62C 分子的更加稳定。

通过 SAXS 的研究,我们知道了 P62C 和 P72C 分子置换反离子后液晶相结构的变化,那么它们的分子组装结构是否也受置换离子的影响呢?为此我们测试了两种分子置换反离子前后的溶液样品的宽角 X 射线衍射 (WAXD),图 5.8 给出了测试的 WAXD 结果,图中 P62CK2 和 P72CK2 代表样品分子中的磺酸 H^+ 被完全置换为 K^+ ,P62C 分子体系的样品浓度为 0.135 mmol/mL,P72C 体系为 0.118 mmol/mL。从图 5.8 来看,置换离子前 P62C 和 P72C 溶液样品都在 q 值为 18.5 nm^{-1} 处出现衍射峰,说明两个体系具有类似的分子组装结构。置换 K^+ 后,P62CK2 溶液样品的 WAXD 峰位移到 17.9 nm^{-1} 处,表明分子组装结构发生了变化,晶面间距增大;而 P72CK2 样品的衍射峰并未发生位移,仍然出

现在 18.5 nm^{-1} 处, 说明 P72C 分子在水中的聚集体结构不受置换 K^+ 的影响。所以, WAXD 的研究结果进一步说明, 虽然 P72C 分子与 P62C 分子在水中具有同样的液晶组装结构, 但是 P72C 分子的聚集体结构比 P62C 分子的更加稳定, 更不容易受到反离子置换的影响。

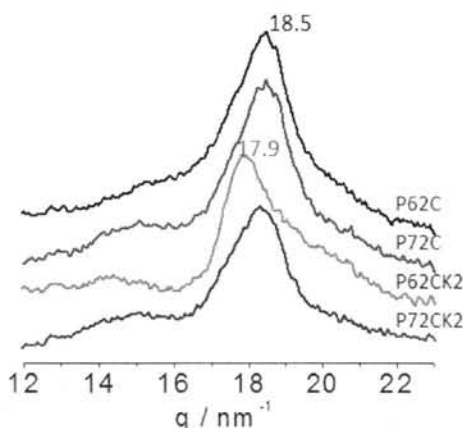


图 5.8 P62C 和 P72C 分子置换 K^+ 前后溶液样品的 WAXD 曲线, P62CK2 和 P72CK2 代表分子中 H^+ 正好被完全置换为 K^+ , 其中 P62C 分子体系的样品浓度为 0.135 mmol/mL , P72C 分子体系为 0.118 mmol/mL 。

5.3.3 疏水臂长对 P52C 系列分子液晶结构的影响

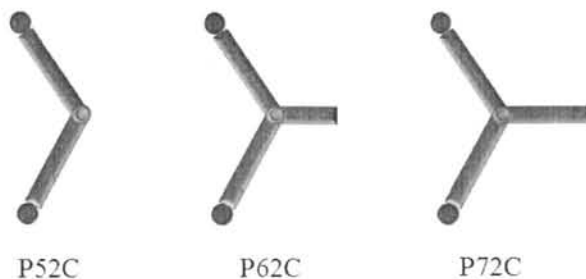


图 5.9 P52C、P62C、P72C 三种分子的模型结构示意图。

通过上述对 P62C 和 P72C 分子以及第四章中对 P52C 分子的研究, 我们对 P52C 系列分子在水中的超分子组装行为有了一定的认识。从三种分子的化学结构来看, 按照 P52C、P62C 到 P72C 的顺序, 分子中部的疏水臂在逐渐增长, 图 5.9 给出了三种分子的模型结构示意图, 通过图 5.9 可清晰地看出 P52C 系列分子的这种结构变化。从前面的研究中知道, 香蕉形的 P52C 分子在水中自发组装成片层周期结构, 片层内分子具有反向平行的排列方式; 在 P52C 分子

中部增加一个苯环的疏水臂长得到 P62C 分子，这一分子结构的小变化即导致了六方相液晶结构的形成；继续增加一个苯环的疏水臂长得到 P72C 分子，其在水中仍然自发组装成六方液晶相。综合三种分子在水中的自组装行为来看，分子的结构形状对其液晶组装结构具有重要的影响作用。由于 P52C 分子的固有形状，其能以反向平行排列的方式组装片层结构，但对于 P62C 或 P72C 分子来说，在分子中部增加分子臂将导致片层排列方式的不匹配，分子必须寻求其他的装配方式来形成液晶结构，所以在 P62C 或 P72C 分子体系中形成六方相结构也便不足为奇了。同时我们也注意到，在 P62C 和 P72C 样品体系中形成的六方相结构长程相关性较差，说明形成的六方相中存在较多的结构缺陷。另外，虽然 P62C 与 P72C 分子的液晶组装结构极为相似，但是通过置换反离子的实验来看，P72C 分子体系中形成的超分子结构更加稳定，不易受到离子变化的影响，这可能是由于 P72C 分子具有更长的疏水臂，使形成的超分子结构更加稳固。通过对 P52C 系列分子溶致液晶结构的研究，我们认识到了分子结构对液晶相转变及结构稳定性的影响，这对于我们制作全刚性分子的溶致液晶功能材料具有重要意义。

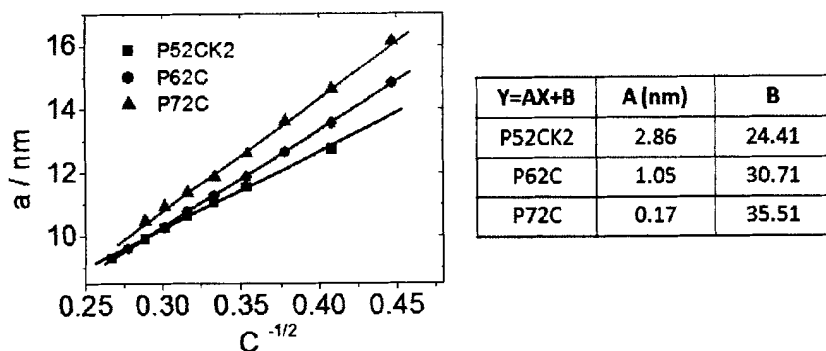


图 5.10 P52CK2、P62C、P72C 样品体系形成的液晶六方相柱间距随浓度变化的 $a-c^{-1/2}$ 关系曲线（左），右侧表格给出了 $a-c^{-1/2}$ 线形拟合的结果，其中 A 为截距，B 为斜率。

通过第四章的研究，我们知道 P52C 分子在将磺酸 H 完全置换为 K 离子后，P52CK2 样品在水中形成液晶六方相结构。那么 P52CK2 样品溶液中的六方相与 P62C 或 P72C 体系中的六方相又有什么相同或不同之处呢？首先，P52CK2 样品的六方相结构的长程相关较其他两种分子的好，这从它们的 SAXS 峰形可比较看出。其次，与 P62C 和 P72C 样品在水中形成的六方相一样，P52CK2 样品中的六方相柱间距同样随着样品浓度的减小而逐渐增大。根据六方结构的对称性以及样品体系的均匀性假设，我们知道六方相的柱间距 a 与分子浓度 c （质量-体积浓度）的 $-1/2$ 次方成线性关系。图 5.10 给出了三种样品体系的 $a-c^{-1/2}$

关系曲线,从图中可看到,三种样品体系都呈现了良好的 $\alpha-c^{-1/2}$ 线性关系,线性拟合的结果显示,三种样品体系分别具有不同的斜率和截距(图 5.10 右侧数据表)。由于拟合的斜率不仅与分子量还与形成圆柱的分子层间距有关,在此暂不讨论三种体系的斜率区别的意义,但是拟合得到的截距却间接反映了分子聚集体在水中所占的体积。从拟合结果来看, P52CK2 样品体系的截距最大, P62C 体系的其次,而 P72C 体系的最小,说明 P72C 样品在水中的聚集体所占体积最小。考虑到三种分子的化学结构单元基本相同,总体来看 P72C 分子由于所含疏水基团比例更大,其分子疏水性应更强,分子排斥水的作用更明显,似乎应给出较大的分子占据体积。但是 P72C 体系却显示了最小的聚集体占据体积,这可能是由于几种分子的结构单元基本相同,分子与水的相互作用区别并不大,而 P72C 体系中分子聚集体堆积更为紧密,使疏水相互作用得以有效屏蔽,表观上呈现聚集体在水中占据体积最小。当然,全刚性溶致液晶分子与水相互作用的具体机理,还有待进一步深入的研究。

5.3.4 三臂刚性分子 P83 的溶致液晶

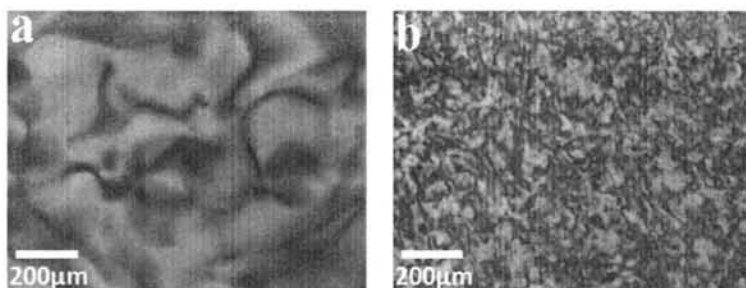


图 5.11 P83 水溶液样品的 POM 照片, (a) 0.027 mmol/mL; (b) 0.045 mmol/mL。

在第三章中我们研究了 C_3 对称的 P73 分子在水中的自组装行为,结果显示 P73 分子在水中形成了液晶六方相,并且液晶结构具有超分子手性对称破缺的特征。通过增加三臂 P73 分子中一个臂的长度,我们合成了 P83 分子,臂长的不对称性使得原来分子的 C_3 对称性消失,这样的结构变化会对分子的超分子组装行为产生什么样的影响呢?首先从液晶织构来看,图 5.11 呈现了 P83 水溶液样品在两个浓度点下的 POM 照片,其中 (a) 浓度为 0.027 mmol/mL, (b) 为 0.045 mmol/mL。P83 溶液样品给出的液晶织构与 P73 样品的十分相似,说明两个体系可能具有类似的液晶相结构。另外,对比图 5.11a 和 b 的照片,发现较低的样品浓度下, P83 分子形成的液晶相畴更大,或者说低浓度下有利于液晶

畴的长大，这与 P73 液晶体系同样是一致的（为避免重复这里未给出 P73 液晶体系的 POM 照片）。其次从液晶相结构来看，图 5.12a 给出了 P83 水溶液样品的 SAXS 曲线随浓度的演化，图中各条曲线对应的数值指示了样品浓度，单位统一为 mmol/mL。图 5.12a 呈现的 SAXS 曲线表明 P83 溶液体系同样具有六方相液晶结构，随着浓度的降低，六方相 (10) 晶面间距逐渐增大，与 P73 体系表现出了一样的相结构变化行为。最后，如图 5.12b 中给出的 P83 溶液样品的紫外圆二色 (CD) 光谱所示，不同测试批次的样品 (0.045 mmol/mL) 呈现了几乎镜像对称的 CD 曲线，表明 P83 液晶体系中同样具有超分子手性对称破缺的特征。综合以上数据，P83 分子体系的溶致液晶行为与 P73 分子的极为相似，两个体系具有相似的溶致液晶结构及相结构，这又一次说明了全刚性分子形成溶致液晶结构的稳定，其不易受到细微分子结构改变的影响。但是，我们也注意到 P83 体系中的六方相结构长程有序性较差，这主要反映在 (10) 散射峰较宽和 (11) 及 (20) 散射峰较弱上。较差的有序度表明形成的六方相中存在较多的结构缺陷，这可能与 P83 分子的不对称臂长有关。因为 P73 分子在水中是以三股螺旋的方式堆叠形成圆柱，进而排列形成六方结构，P83 分子由于不对称的臂长在进行螺旋堆叠时将不可避免地引入结构缺陷，无法形成完美的超分子螺旋圆柱，也就导致形成的六方结构有序度较差。

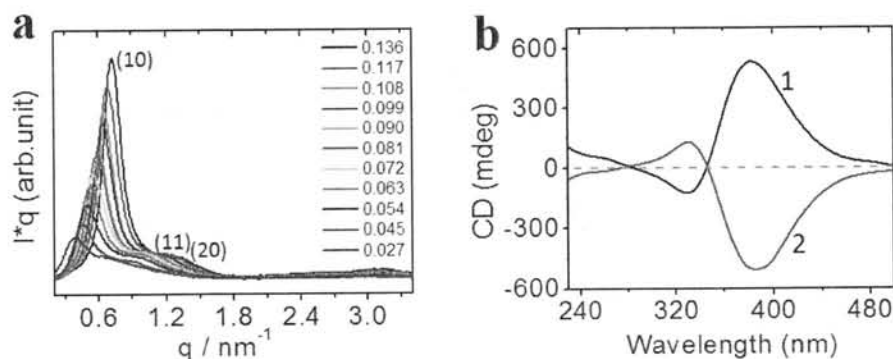


图 5.12 (a) P83 水溶液样品的 SAXS 曲线随浓度的演化，图中各条曲线对应的数值指示了样品浓度，单位为 mmol/mL；(b) P83 水溶液样品在 0.045 mmol/mL 浓度下的紫外圆二色光谱，曲线 1 和 2 代表了不同的测试批次。

5.3.5 四臂刚性分子的溶致液晶

除上述全刚性的三臂分子和香蕉形分子外，我们也对四臂的刚性分子 P104 和 P64 在水中的超分子行为进行了研究（分子结构见图 5.1）。研究发现 P64 分子在水中具有良好的水溶性，即使在很高的样品浓度下也不会形成超分子液晶结构。相比 P64 分子，刚性疏水臂更长的 P104 分子溶于水后则表现出了与 P73

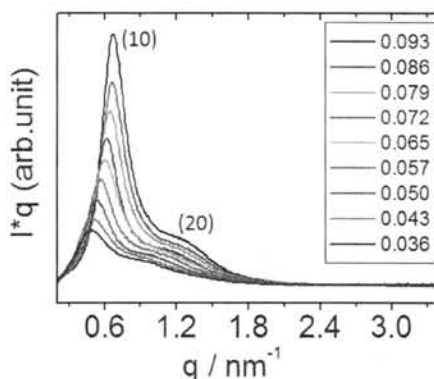


图 5.13 P104 水溶液样品在不同浓度点下的 SAXS 曲线, 各条曲线对应的数值指示了样品浓度, 单位统一为 mmol/mL。

等分子一样的溶液行为, 即极低浓度下呈透明水溶液, 中等浓度下形成液晶, 而高浓度下呈现凝胶状态。图 5.13 给出了 P104 水溶液样品在不同浓度点下的一维 SAXS 曲线, 图中各条曲线的数值指示了相应的样品浓度, 单位统一为 mmol/mL。从 SAXS 曲线来看, P104 分子的溶液样品并没有形成有序度很高的溶致液晶结构。因为, 尽管 SAXS 曲线在 0.7 nm^{-1} 附近出现一个明显的散射峰, 我们暂且将其索引为 (10), 另外在与 (10) 峰约成 2 倍 q 值比例关系的地方出现一个散射肩峰, 但是 (10) 的峰宽很宽且高阶散射峰十分微弱, 表明形成的液晶结构有序度很低。从微弱的高阶散射峰与 (10) 峰的 q 值比例来看, 体系的液晶有序具有一定的片层周期性质, 但却难以形成高度有序的片层液晶结构。这可能与四臂的 P104 分子难以形成致密的片层堆积有关, 因为若四臂分子形成片层结构, 分子臂间巨大的空隙空间将可能滋生出许多结构缺陷, 容易造成片层周期的破坏。

5.3.6 全刚性多臂分子的溶致液晶行为总结

综合我们关于所有合成的全刚性多臂分子的研究, 不同形状或对称性的刚性分子在水中表现出了不同的溶致液晶行为, 表 5.1 列出了研究的 10 种分子体系的溶致液晶和凝胶形成浓度以及它们的相结构。表中所列的液晶和凝胶形成浓度主要由 POM 观察确定, 因为相结构的形成过程并不是一个突变的过程, 所以所有浓度点仅作为一个参考, 并不代表明确的相行为界限。另外, 表中的相结构归属 Col_{hex} 表示六方柱状相, SmA 表示片层近晶相, L 表示片层相, No 则表示无。P71 分子由于难溶于水, 而 P64 分子由于水溶性很好都不呈现溶致液晶结构。根据表 5.1 中的数据和前面的液晶结构研究, 三臂的 P83、P73、P72 等分子在水中都形成了液晶六方相结构, 说明刚性分子的形状基本决定了它们

的液晶组装结构；然而香蕉形的 P52C 分子在碱金属离子的诱导下出现了片层相到六方相的结构转变，说明离子同样具有调控液晶结构的作用；通过研究离子置换对 P62C 和 P72C 分子液晶结构的影响，发现 P72C 分子较大的刚性分子骨架有利于液晶结构的稳定，形成的聚集体结构不易受到离子变化的影响。全刚性分子与传统的溶致液晶分子（含柔性链段）相比^[1]，其不仅能形成独特的超分子组装结构，使分子排列更加有序，而且形成的溶致液晶结构更加稳固，不易受到溶液浓度变化的影响。多臂刚性分子作为超分子结构研究的模型分子，其对于认识水体系中的超分子行为具有重要意义。此外，全刚性多臂分子的溶致液晶体系表现出的特殊性质和功能，如超分子手性对称破缺和各向异性的离子电导率等，将使其成为具有潜在应用价值的新型液晶功能材料。相信随着研究的深入，全刚性多臂分子不仅能极大丰富水体系中的超分子组装研究，而且它们的溶致液晶也有望在光学活性液晶材料、离子导电材料、生物功能材料等方面得到广泛应用。

表 5.1 全刚性多臂分子的溶致液晶行为统计表。

Compound	Liquid crystal (wt%)	Gel (wt%)	Phase
P83	3	10	Col _{hex}
P73	5	11	Col _{hex}
P72	2	8	Col _{hex}
P71	No	No	No
P52C	5	No	SmA
P62C	3	7	Col _{hex}
P72C	2	6	Col _{hex}
P52CK2	4	9	Col _{hex}
P64	No	No	No
P104	6	8	L

5.4 本章小结

本章首先介绍了 P62C、P72C、P83、P64 及 P104 分子在水中的溶致液晶行为，并详细研究了置换碱金属离子对 P62C 和 P72C 分子液晶结构的影响。其次，通过综合前两章中 P73 系列分子和香蕉形 P52C 分子的研究结果，讨论了疏水臂长、分子形状、反离子变化对液晶结构的影响，发现刚性分子的形状基本决定了它们的液晶组装结构；离子同样具有调控液晶结构的作用；刚性分子较大的疏水骨架或较长的疏水臂有利于液晶超分子结构的稳定。虽然目前我们关于

全刚性多臂分子形成溶致液晶的研究还不十分系统和深入，但是多臂刚性分子作为结构模型分子将会极大丰富水体系中的超分子组装研究，而且它们的溶致液晶所呈现出的独特性质和功能，暗示它们作为一类新型的溶致液晶材料，将有望在光电器件、离子传输、生物传感等方面得到广泛应用。

参考文献

- [1] Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. 2006. Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 38-68.
- [2] Kato T. 2010. From Nanostructured Liquid Crystals to Polymer-Based Electrolytes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 7847-7848.
- [3] Hudson SD, Jung HT, Percec V, et al. 1997. Direct visualization of individual cylindrical and spherical supramolecular dendrimers [J]. *Science*, 278: 449-452.
- [4] Percec V, Dulcey AE, Peterca M, et al. 2006. Principles of self-assembly of helical pores from dendritic dipeptides [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103: 2518-2523.
- [5] Percec V, Dulcey AE, Balagurusamy VSK, et al. 2004. Self-assembly of amphiphilic dendritic dipeptides into helical pores [J]. *Nature*, 430: 764-768.
- [6] Chen B, Baumeister U, Pelzl G, et al. 2005. Carbohydrate rod conjugates: Ternary rod-coil molecules forming complex liquid crystal structures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 16578-16591.
- [7] Zeng XB, Ungar G, Liu YS, et al. 2004. Supramolecular dendritic liquid quasicrystals [J]. *Nature*, 428: 157-160.
- [8] Kihara H, Kato T, Uryu T, et al. 1996. Supramolecular liquid-crystalline networks built by self-assembly of multifunctional hydrogen-bonding molecules [J]. *Chem. Mater.*, 8: 961-968.
- [9] Ungar G, Liu YS, Zeng XB, et al. 2003. Giant supramolecular liquid crystal lattice [J]. *Science*, 299: 1208-1211.
- [10] Kato T. 2002. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures [J]. *Science*, 295: 2414-2418.
- [11] Gin DL, Gu WQ, Pindzola BA, et al. 2001. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 34: 973-980.
- [12] Miller SA, Ding JH, Gin DL. 1999. Nanostructured materials based on polymerizable amphiphiles [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 4: 338-347.
- [13] Ringsdorf H, Schlarb B, Venzmer J. 1988. Molecular Architecture and Function of Polymeric Oriented Systems - Models for the Study of Organization, Surface Recognition, and Dynamics of Biomembranes [J]. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 27: 113-158.
- [14] Schnur JM, Price R, Schoen P, et al. 1987. Lipid-Based Tubule Microstructures [J]. *Thin Solid Films*, 152: 181-206.

- [15] Gin DL, Gray DH, Smith RC. 1999. Polymerizable liquid crystals as building blocks for functional, nanostructured materials [J]. *Synlett*: 1509-1522.
- [16] Lydon J. 2010. Chromonic review [J]. *J. Mater. Chem.*, 20: 10071-10099.
- [17] Tam-Chang SW, Huang LM. 2008. Chromonic liquid crystals: properties and applications as functional materials [J]. *Chem. Commun.*: 1957-1967.
- [18] Lydon J. 2004. Chromonic mesophases [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8: 480-490.
- [19] Simon J, Bassoul P. 2000. *Design of Molecular Materials-Supramolecular Engineering* [M], John Wiley & Sons, Ltd.
- [20] Rosen BM, Wilson CJ, Wilson DA, et al. 2009. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and self-organization of complex systems [J]. *Chem Rev*, 109: 6275-6540.
- [21] Percec V, Won BC, Peterca M, et al. 2007. Expanding the structural diversity of self-assembling dendrons and supramolecular dendrimers via complex building blocks [J]. *J Am Chem Soc*, 129: 11265-11278.
- [22] Percec V, Peterca M, Sienkowska MJ, et al. 2006. Synthesis and retrostructural analysis of libraries of AB₃ and constitutional isomeric AB₂ phenylpropyl ether-based supramolecular dendrimers [J]. *J Am Chem Soc*, 128: 3324-3334.
- [23] Percec V, Ahn CH, Cho WD, et al. 1998. Visualizable cylindrical macromolecules with controlled stiffness from backbones containing libraries of self-assembling dendritic side groups [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 8619-8631.
- [24] Lehmann M. 2009. Star Mesogens (Hekates)-Tailor-Made Molecules for Programming Supramolecular Functionality [J]. *Chem. Eur. J.*, 15: 3638-3651.
- [25] Tschierske C. 2007. Liquid crystal engineering - new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1930-1970.
- [26] Zhao D, Timmons DJ, Yuan DQ, et al. 2011. Tuning the Topology and Functionality of Metal-Organic Frameworks by Ligand Design [J]. *Acc. Chem. Res.*, 44: 123-133.
- [27] Schnobrich JK, Lebel O, Cychosz KA, et al. 2010. Linker-Directed Vertex Desymmetrization for the Production of Coordination Polymers with High Porosity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 13941-13948.
- [28] Steel PJ. 2005. Ligand design in multimetallic architectures: Six lessons learned [J]. *Acc. Chem. Res.*, 38: 243-250.
- [29] Ma LQ, Abney C, Lin WB. 2009. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 38: 1248-1256.
- [30] Furukawa H, Kim J, Ockwig NW, et al. 2008. Control of vertex geometry, structure

- dimensionality, functionality, and pore metrics in the reticular synthesis of crystalline metal-organic frameworks and polyhedra [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 11650-11661.
- [31] Wu CD, Lin WB. 2007. Heterogeneous asymmetric catalysis with homochiral metal-organic frameworks: Network-structure-dependent catalytic activity [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 1075-1078.
- [32] He YB, Zhou W, Krishna R, et al. 2012. Microporous metal-organic frameworks for storage and separation of small hydrocarbons [J]. *Chem. Commun.*, 48: 11813-11831.

附录 1 溶致液晶的电子密度反演

众所周知,小角 X 射线散射 (SAXS) 是目前检测液晶相结构的强有力手段。可是 SAXS 检测仅能获得样品在倒易空间中的结构信息,如何有效地对 SAXS 数据进行分析,获得真实空间中的结构信息对于我们正确、深入地认识物质的内部结构至关重要。本论文中对二维 SAXS 散射花样的分析,不仅用到了常规的一维积分处理,还使用 SAXS 数据重构了溶致液晶体系的电子密度分布图。下面将对本论文中用到的溶致液晶体系的电子密度反演方法作简单介绍,并在最后附上自行编写的六方相电子密度反演的 Matlab 程序。

小角 X 射线散射现象起源于物质内部结构在纳米量级 (1~100 nm) 的电子密度差异。在真实空间中的电子密度分布函数 $\rho(r)$ (r 为实空间中的位矢) 反映了散射体的真实结构,其直接决定了出现散射现象的倒易空间中的结构因子 $F(q)$ (q 为散射矢量)。电子密度的空间分布函数 $\rho(r)$ 与结构因子 $F(q)$ 之间的关系在数学上可以用傅里叶变换表示如下:

$$F(q) = \int \rho(r) e^{-i(q \cdot r)} dr \quad (1)$$

$$\text{则 } \rho(r) = \int F(q) e^{i(q \cdot r)} dq \quad (2)$$

以上两式表明,从小角 X 射线散射测到结构因子 $F(q)$, 通过傅里叶变换可以获知散射体内部的电子密度分布情况 $\rho(r)$; 同样,若已知物质内部的电子密度分布情况 $\rho(r)$, 则可反推出散射空间中的结构因子 $F(q)$ 。

对于三维周期有序的物质,其电子密度分布 $\rho(x, y, z)$ 的傅里叶变换重构具有如下通式:

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z) &= \sum_{h,k,l} F_{hkl} \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \\ &= \sum_{h,k,l} \sqrt{I_{hkl}} \exp[2\pi i(hx + ky + lz) + i\varphi_{hkl}] \end{aligned} \quad (3)$$

在 (3) 中,结构因子 F_{hkl} 包含两方面的信息,结构振幅 $|F_{hkl}|$ 和相位角 φ_{hkl} , 而且 $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp[i\varphi_{hkl}]$ 。另外,结构振幅的平方正比于 I_{hkl} , I_{hkl} 代表了 (hkl) 晶面的散射强度,实验测得的散射强度通常需要经过多重性因子与 Lorentz 因子的校正,才能用于计算电子密度分布函数 $\rho(x, y, z)$ 。此外,式中的相位 φ 并不能从实验中直接获得,如何确定相位 φ 通常是 X 射线散射分析中的难点。关于散射强度的校正及相位的确定,针对不同的散射体系,由于其具有特定的对

称性结构及物理化学性质，我们将具体问题具体分析。在溶致液晶体系中，常见的液晶结构既有一维有序的片层相结构，也有二维有序的六方、四方以及正交相等结构。下面将以一维有序的片层相和二维有序的六方相为例，介绍关于散射强度的校正及相位的确定。

从实验测得的散射强度 I_q 首先需经如下校正：

$$|F_q|^2 \propto \frac{L \cdot I_q}{m} \quad (4)$$

式中 L 代表了 Lorentz 因子， m 代表多重性因子。对于片层相结构， L 的数值即是散射峰的阶数，如二阶散射峰的 L 因子就为 2；而片层相的一维周期结构决定了其各阶散射峰的多重性因子 m 都为 1。对于二维有序的六方或正交相，倒易空间中的格矢仍然具有六方或正交对称性， L 的数值就为散射矢量的模；而 m 则表示具有相同模大小的散射矢量的个数。

获得结构振幅后，(3) 式中还需要知道各散射峰的相位组合。目前人们已经发展了一些用于处理这一难题的方法，下面简单介绍两种较为常用的方法。方法一，电子密度模型验证法。对于已知化学结构的分子，可以提出可靠的电子密度模型，在此基础上排除那些明显违背物理学原理的相位组合方式，同时挑选最接近电子密度模型的相位组合；相反，也可以使用电子密度模型傅里叶变换获得相位组合方式，进而用于电子密度分布图的重构。方法二，溶胀方法。在溶致液晶体系中，细微的浓度变化可以认为并不会显著影响分子的聚集体结构，溶剂的增加认为仅造成了聚集体间距离的增加，也即是聚集体间的溶胀作用。那么溶胀前后的电子密度差异的平方积分几乎为零，所以溶胀前后电子密度差异积分最小的相位组合最合理。图一以六方相为例，说明溶胀方法确定相位的原理，(5) 式则给出了积分计算的表达式。

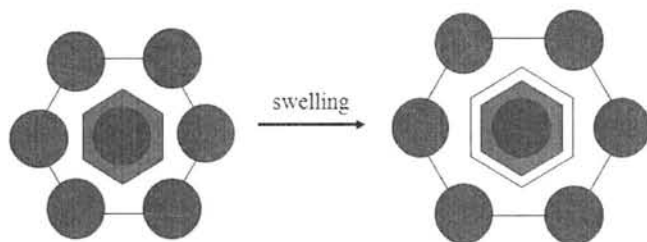


图1 溶胀方法确定相位组合示意图，红色区域代表溶胀前后聚集体结构不发生显著变化，蓝色半透明区域代表电子密度差异积分区域，白色区域代表溶剂。

$$\Delta = \frac{\iint_S [\rho'_e(r) - C\rho_e(r) - B]^2 dr}{\iint_S [\rho'_e(r)]^2 dr}, \quad \frac{\partial \Delta}{\partial C} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial \Delta}{\partial B} = 0$$

$$C = \frac{A \iint_S \rho'_e(r)\rho_e(r) dr - \iint_S \rho'_e(r) dr \times \iint_S \rho_e(r) dr}{A \iint_S [\rho_e(r)]^2 dr - \left[\iint_S \rho_e(r) dr \right]^2}$$

$$B = \frac{1}{A} \left[\iint_S \rho'_e(r) dr - C \iint_S \rho_e(r) dr \right] \quad (5)$$

(5) 式给出了溶胀前后电子密度差异 Δ 计算公式, 式中 $\rho_e(r)$ 和 $\rho_e(r)'$ 分别为溶胀前后的电子密度, A 为积分面积。当 Δ 取最小值时, 获得常数 C 和 B , 其分别代表了电子密度变化的相对和绝对常数。通过挑选 $\Delta \rightarrow 0$ 和 $C \rightarrow 1$ 的计算结果获得最佳相位组合。

1. 六方相电子密度反演 matlab 程序

```
F10=1;F20=-0.35;F11=-0.55;F01=1;F02=-0.35;F21=0;a=105.2; %结构因子赋值
D=0:1:400;C=0:1:400;[x,y]=meshgrid(C,D); %生成 X-Y 平面上的网格
A=(2*pi*(x+y.*cot(pi/3)))/a; B=(2*pi*y)/(a*(sin(pi/3)));
z=F11.*(cos(A+B)+cos(A-2*B)+cos(2*A-B))+F10.*(cos(A)+cos(A-B)/2)+F20.*(cos(2*A)+cos(
2*A-2*B)/2)+F01.*(cos(B)+cos(A-B)/2)+F02.*(cos(2*B)+cos(2*A-2*B)/2)+F21.*(cos(2*A+B)
+cos(2*A-3*B)+cos(3*A-B)+cos(A+2*B)+cos(A-3*B)+cos(3*A-2*B));
% 六方相相对电子密度分布
surf(x,y,z);view(30,70);shading interp %绘制三维曲面图及可视化设定
```

2. 电子密度函数的二重积分

(1) 编写一维数值积分和二重数值积分的 m 文件

```
function INTf= smpsns_fxy(f,x,c,d,N)
if nargin<5
N=100;
end
if abs(d-c)<eps\N<=0
```

```
    INTf=0;
    return;
end
if mod(N,2)~=0
    N=N+1;
end
h=(d-c)/N;
y=c+[0:N]*h;
fxy=feval(f,x,y);
fxy (find(fxy==inf))=realmax;
fxy (find(fxy==-inf))=-realmax;
kodd=2:2:N;
keven=3:2:N-1;
INTf=h/3*(fxy(1)+fxy(N+1)+4*sum(fxy(kodd))+2*sum(fxy(keven)));
% 以上代码保存为 m 文件 (smplsns_fxy.m)

function INTfxy=int2s(f,a,b,c,d,M,N)
if ceil(M)~=floor(M)
    hx=M;
    M=ceil((b-a)/hx);
end
if mod(M,2)~=0
    M=M+1;
end
hx=(b-a)/M;
m=1:M+1;
x=a+(m-1)*hx;
if isnumeric(c)
    cx(m)=c;
else
    cx(m)=feval(c,x(m));
end
if isnumeric(d)
    dx(m)=d;
```

```

else
    dx(m)=feval(d,x(m));
end
if ceil(N)~=floor(N)
    hy=N
    Nx(m)=ceil((dx(m)-cx(m))/hy);
    ind=find(mod(Nx(m),2)~=0);
    Nx(ind)=Nx(ind)+1;
else
    if mod(N,2)~=0
        N=N+1;
    end
    Nx(m)=N;
end

end

for m=1:M+1
    sx(m)=smpsns_fxy(f,x(m),cx(m),dx(m),Nx(m));
end
kodd=2:2:M;
keven=3:2:M-1;
INTfxy=hx/3*(sx(1)+sx(M+1)+4*sum(sx(kodd))+2*sum(sx(keven)));
%以上代码保存为 m 文件 (int2s.m)
以上参考陈杰著《matlab 宝典》，电子工业出版社，2006

```

(2) 编写电子密度函数的 m 文件

```

function fp7310 = fp7310(x,y) %定义电子密度函数 fp7310
F10=1;F20=-0.54;F11=-0.70;F01=1;F02=-0.54;e=121.47; %结构因子与柱间距赋值
A=(2*pi*y.*(cos(x)+(1.732/3)*sin(x)))/e; B=(4*1.732*pi*y.*sin(x))/(3*e);
fp7310=((F11.*(cos(A+B)+cos(A-2*B))+cos(2*A-B))+F10.*(cos(A)+cos(A-B)/2)+F20.*(cos(2*
A)+cos(2*A-2*B)/2)+F01.*(cos(B)+cos(A-B)/2)+F02.*(cos(2*B)+cos(2*A-2*B)/2));
%以上代码保存为 m 文件 (fp7310.m)

```

(3) 电子密度函数的二重数值积分

```

x=[0:0.05:1];
y=[0:0.05:1];

```

```

[X,Y]=meshgrid(x,y);
z=fp73(X,Y);
d=inline('e./cos(x)','x'); % e 为圆柱间距
b=pi/6;
a=0;
c=0; %积分上下限设定
Result=int2s('fp7310',a,b,c,d,100,100) %对电子密度函数 'fp7310' 进行积分

```

3 电子密度数值具体化（通过溶剂密度与体系平均电子密度确定）

(1) for 循环寻找正确的电子密度具体化参数 u 和 v

```

format short e %设置输出格式
for u=u1:n:u2 %从 u1 到 u2, 间隔为 n
    v=(u-b1)/a1; %u 与 v 的关系, a1 与 b1 为常数
    F10=1;F20=-0.35;F11=-0.55;F01=1;F02=-0.35;e=105; % 结构因子
    fp7313=@(x,y)h*y.*(u+v.*(z));
% 定义匿名函数, h 为层间距, z 为电子密度函数, 具体表达式省略
    x=[0:0.05:1];
    y=[0:0.05:1];
    [X,Y]=meshgrid(x,y);
    z=fp7313(x,y);
    d=inline('105./cos(x)','x');
    b=pi/6;
    a=0;
    c=0; %积分限设定
    Result=int2s('fp7313',a,b,c,d,100,100); %调用二重数值积分程序
    C=[u,v,Vs1];
    disp(C); %找出正确的组合
end

```

致 谢

首先我要感谢我的导师，李良彬研究员，是他不辞辛劳地指导我在研究生期间的学习，使得我在科研的道路上逐渐成长。在工作中，李老师深厚的学术功底、敏锐的科学洞察力、严谨的科研态度和执着进取的科研精神给我们树立了良好的学习榜样。在生活中，李老师积极乐观的态度、平易近人和正直善良的品质同样使我受益匪浅。在李老师指导我的六年里，我最大的收获是学习他全面分析问题并解决问题的能力，这将是伴随我一生并使我在今后的工作岗位上取得进步的重要保证。本论文的研究工作都是在李老师的悉心指导下完成的，谨向恩师表示我最诚挚的谢意和祝福！

再次要感谢其他给予我的研究工作无私帮助的老师，中国科大的阳丽华教授，潘国强教授，周银贵研究员，汪啸工程师，邹刚教授，刘华蓉教授，南京大学的胡文兵教授，中国科学院化学研究所的苗兵教授，Sheffield 大学的 Goran Ungar 教授，Zeng Xiangbing 老师，亚琛工业大学的 Wim H. de Jeu 教授。

感谢科大及国家同步辐射实验室创造的学习研究和生活条件，使我得以完成学业；感谢实验室的席金秀老师、王炜老师、邱友凤老师、宫晓梅老师等对我学习和生活的关怀；感谢黄宁东博后、李向阳博后，已毕业的师兄丛远华、赵佰金、马哲、邵春光、王广林、安海宁，尤其是黄又举师兄给我的巨大帮助和指导；感谢软物质组其他已毕业或未毕业的同学，李俊俊、许璐、陈明明、陶娇娇、洪执华、柏莲桂、王寅宁、方郁野、颜廷姿、耿勇、陈炜、周卫青、李海龙、崔昆朋、刘栋、田楠、孟令蒲、刘艳萍、周韦明、纪又新、韦承莎、陈栋、苏凤梅、朱珊珊、吴喜波、王震、卢杰、李静等，以及我的所有同学们，是你们一起完整了我研究生期间的学习和生活，曾经获得你们的帮助和理解，在此也只能用一句谢谢来表达我的感激之情。

最后，感谢我的父母和亲人，是你们无条件地支持着我的决定和追求，鼓舞着我勇敢地在人生的道路上前进；感谢我的妻子杨晓燕多年来对我的包容与付出；正是因为你们一直以来的信任和帮助，我才能在异乡坚定地走到现在并完成我的学业。

谨以此文献给我的父亲和母亲。

王道亮
2013年5月

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] **Wang DL**, Huang YJ, Li JJ, Xu L, Chen MM, Tao JJ, Li LB. Lyotropic supramolecular helical columnar phases formed by C_3 -symmetric and unsymmetric rigid molecules. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19: 685-690.
- [2] **Wang DL**, Shao CG, Zhao BJ, Bai LG, Wang X, Yan TZ, Li JJ, Pan GQ, Li LB. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle x-ray scattering study. *Macromolecules*, 2010, 43, 2406-2412.
- [3] Huang YJ, **Wang DL**, Xu L, Cong YH, Li JJ, Li LB. Multiscale fibers via supramolecular self-assembly of a fully rigid, discotic aromatic aramid molecule. *Eur. Polym. J.*, 2013, in press.
- [4] Li JJ, Huang ND, **Wang DL**, Xu L, Huang YJ, Chen MM, Tao JJ, Pan GQ, Wu Ziyu, Li LB. Highly ordered, ultra long nanofibrils via hierarchical self-assembly of ionic aromatic oligoamide. *Soft Matter*, 2013, 9: 4642-4647.
- [5] Cong YH, Liu H, **Wang DL**, Zhao BJ, Yan TZ, Li LB, Chen W, Zhong ZY, Lin M-C, Chen H-L. Stretch-induced crystallization through single molecular force generating mechanism. *Macromolecules*, 2011, 44: 5878-5882.
- [6] Bai LG, Hong ZH, **Wang DL**, Li JJ, Wang X, Pan GQ, Li LB, Li XH. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 in its elastomer segmented copolymers. *Polymer*, 2010, 51, 5604-5611.
- [7] Xu L, Li JJ, **Wang DL**, Huang YJ, Chen MM, Li LB, Pan GQ. Structure of polyamide 6 and poly(benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers investigated with in situ wide angle X-ray diffraction. *Polymer*, 2011, 52: 1197-1205.
- [8] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, **Wang DL**, Zhang JT, Xu L, Li WL, Li LB, Pan GQ, Yang CL. Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals, *Chem. Commun.*, 2009, 48: 7560-7562.
- [9] Xu L, Huang YJ, JJ Li, **Wang DL**, Chem MM, Tao JJ, Cui KP, Pan GQ, Huang ND, Li LB. 3D multilayer organic material: synthesis, swelling, exfoliation and application. *Langmuir*, 2013, 29: 3813-3820.

- [10] Li JJ, Huang YJ, Cong YH, Xu L, Wang DL, Hong ZF, Li LB, Pan GQ, Frustrated structures of polycaprolactam and poly (p-benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers. *Polymer*, 2010, 51: 232-239.
- [11] 王道亮, 黄又举, 李良彬. 新型锂离子聚合物电解质的合成制备与表征. *第十五届全国电化学会议论文*, 长春, 2009年, H-P54-1993.
- [12] 黄又举, 王道亮, 李良彬. 含同轴纳米离子通道的超分子液晶作为燃料电池膜的设计与制备. *第十五届全国电化学会议论文*, 长春, 2009年, C-P60-1989.
- [13] 柏莲桂, 王道亮, 李良彬, 潘国强, 李秀宏. 等规聚丙烯子母晶结构引起的拉伸胀大. *中国科学技术大学学报*, 2010, 40: 618-622
- [14] 黄又举, 丛远华, 李俊俊, 王道亮, 许璐, 李良彬. 超分子液晶构筑的同轴纳米离子通道. *全国高分子学术论文报告会论文摘要集*, 天津, 2009年, 514-514.
- [15] 李俊俊, 黄又举, 丛远华, 许璐, 王道亮, 李良彬. 聚酰胺类硬-软-硬三嵌段共聚物的受限结构研究. *全国高分子学术论文报告会论文摘要集*, 天津, 2009, 228-228.

待发表论文:

- [1] Wang DL, Xu L, Chen MM, Tao JJ, Huang ND, Li JJ, Li LB. Ion-induced phase transition of bent-core liquid crystal in lyotropic system, in preparation.