

基于多重氢键的超分子液晶研究

白炳莲, 李 敏*

(吉林大学材料科学与工程学院 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130023)

摘要: 基于氢键的超分子液晶体系的研究是一个方兴未艾的充满活力的前沿研究领域, 它在化学和生物体系中占据非常重要的位置。本文主要介绍了目前文献报道的基于二重以上氢键的超分子液晶体系的研究进展。

关键词: 氢键; 液晶; 超分子

超分子化学是研究分子亚单元通过氢键、离子相互作用、电荷转移相互作用、疏水作用及范德华力等次价键形成的复合体系的科学^[1]。利用次价键相互作用将相对比较简单分子亚单元组装成具有二维或三维长程有序的超分子聚集体, 是设计新颖功能材料的一条全新途径, 近年来受到广泛关注并成为前沿领域的一个研究热点^[2~5]。超分子液晶是基于次价键相互作用的液晶复合体系, 利用氢键合、离子相互作用、电荷转移相互作用、疏水相互作用及范德华力等分子间相互作用可以构筑多种超分子液晶^[6]。与共价键的显著区别是: 共价键很稳定, 只有在提供足够能量的条件下才能断裂; 而分子间氢键具有动态可逆的特点, 对外部环境的刺激具有独特的响应特性。利用自组织性构筑具有动态功能、环境友好特性及低能耗加工等特点的材料体系是未来材料科学发展的方向。基于氢键相互作用的超分子液晶体系还具有诸多特性如质量或电荷传输性、传递性、信息储存功能和分子传感等动态行为, 能响应外部环境的刺激, 通过氢键的缔合与解缔合来改变其自组装结构^[7]。利用分子间氢键作用, 人们已经合成了与细胞膜的磷脂具有相同结构的超分子液晶^[9a]。基于氢键的超分子液晶可以分为开放型(open type)和封闭型(closed type)两种^[8]。开放型氢键超分子液晶是大量分子通过氢键形成的链状、层状或簇状分子聚集体; 封闭型氢键超分子液晶则是由少量分子组装而成的具有完美结构的氢键复合物(见图 1)。基于单重氢键的超分子液晶文献报道较多^[9], 作者不再赘述。本文将介绍基于二重以上氢键超分子液晶的研究进展。

1 基于二重氢键的超分子液晶

1.1 封闭型

Bradfield 等^[10]在研究苯甲酸衍生物时发现其液晶现象, 并证明液晶态的形成是苯甲酸衍生物的分子间形成氢键所致, 这是历史上第一个基于氢键的超分子液晶。

3,4,5-三烷氧基苯甲酰胺的液晶态的形成是由于分子间形成了氢键超分子结构。Lattemann 等^[11]认为其二聚体结构 1 可以进一步堆砌成柱状液晶相, 由于氨基可以随苯环的面扭转, 不仅二聚体内部有氢键形成, 二聚体之间也有氢键形成, 以此来稳定柱状结构。红外光谱分析证明二聚体之间氢键作用的存在。如果在苯环第二位进行溴化得到的衍生物及 2,3,4-三烷氧基苯甲酰胺都不显示液晶性。

2,6-二酰氨基嘧啶和 4-烷氧基苯甲酸通过二重氢键作用可以形成 2 的长分子结构。当 $m=4$ 和 $n=12$ 时, 复合物呈长方片状的镶嵌织构。所有的复合物显示单向的液晶性并且具有相似的结构^[12]。

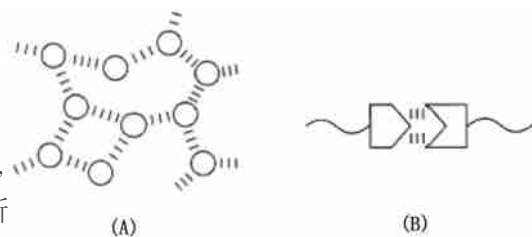


图 1 氢键的两种模式

Figure 1 Two representative patterns of hydrogen bonding
(A) open structure; (B) closed structure.

基金项目: 国家自然科学基金(29974013, 50373016), 教育部优秀青年教师基金, 吉林省科技厅基金;

作者简介: 白炳莲, 女, 硕士生, 现从事氢键超分子的研究;

* 联系人, 博士生导师, email: minli@mail.jlu.edu.cn

四(*n*-烷氧基)-6(5H)-菲啶通过分子间氢键形成盘状二聚体 **3**, 它显示六方柱状液晶相^[13], 柱间距为 $(31\pm1)\times10^{-10}\text{m}$, 柱内盘堆积的距离为 $3.6\times10^{-10}\text{m}$ 。红外光谱研究表明, 在清亮点以上, 氢键聚集体仍然存在。

具有 4,5 双取代的内酰亚胺-内酰胺衍生物通过分子间氢键自组装成环状三聚体结构 **4**^[14], $n=8, 12, 16$ 均呈现柱状介晶相。

由 *n*-烷氧基苯甲酸($n=3, 10, 12$)与非介晶的丁基对羟基安息香酸^[15]和甲基对羟基安息香酸^[16]之间的相互作用可形成氢键复合物 **5**, 这些复合物的引人之处在于羧酸和酚的双重功能, 它们既作为质子给体也作为质子受体, 形成二重氢键。所有的复合物都显示高度有序的诱导近晶 G 相。

脂肪酸和芳香酸都可以与一个双取代或者三取代的三嗪衍生物通过分子间氢键相互作用形成盘状的超分子液晶。例如, 月桂酸与一个双取代的三嗪衍生物形成复合物 **6**^[17]; 2, 4, 6-三芳氨基-1, 3, 5-三嗪与烷氧基取代的苯甲酸形成复合物 **7**^[18]。DSC 和 POM 对 **6** 和 **7** 研究表明, 复合物都显示液晶相。

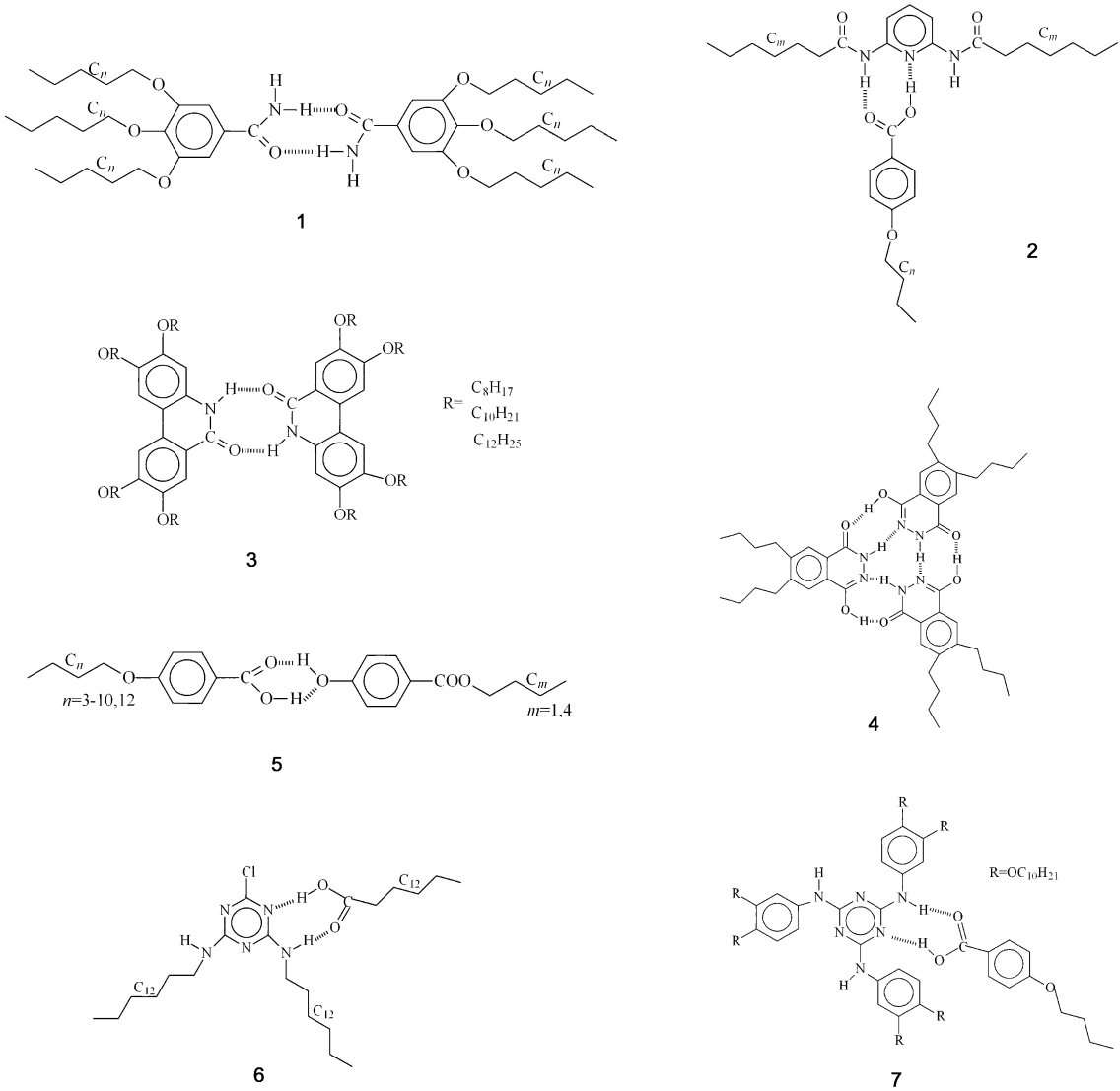


图 2 基于二重氢键的封闭型超分子液晶

Figure 2 Hydrogen-bonded self-assembled structures of double hydrogen-bonding closed type

1.2 开放型

众所周知, 叶酸是具有溶致液晶相的生物分子, 而具有长烷基链的叶酸衍生物 **8** 显示热致液晶相^[19~21]。 **8a** 和 **8b** 显示近晶相, 而 **8c** 显示热致的盘状液晶相, **8a** 和 **8b** 的层状结构归因于蝶呤的开放型

带状聚集 **9**, 而 **8c** 的盘状六方柱状相则由于蝶呤的盘状聚集 **10**, 这种聚集结构的差别归因于氢键的动态特性。

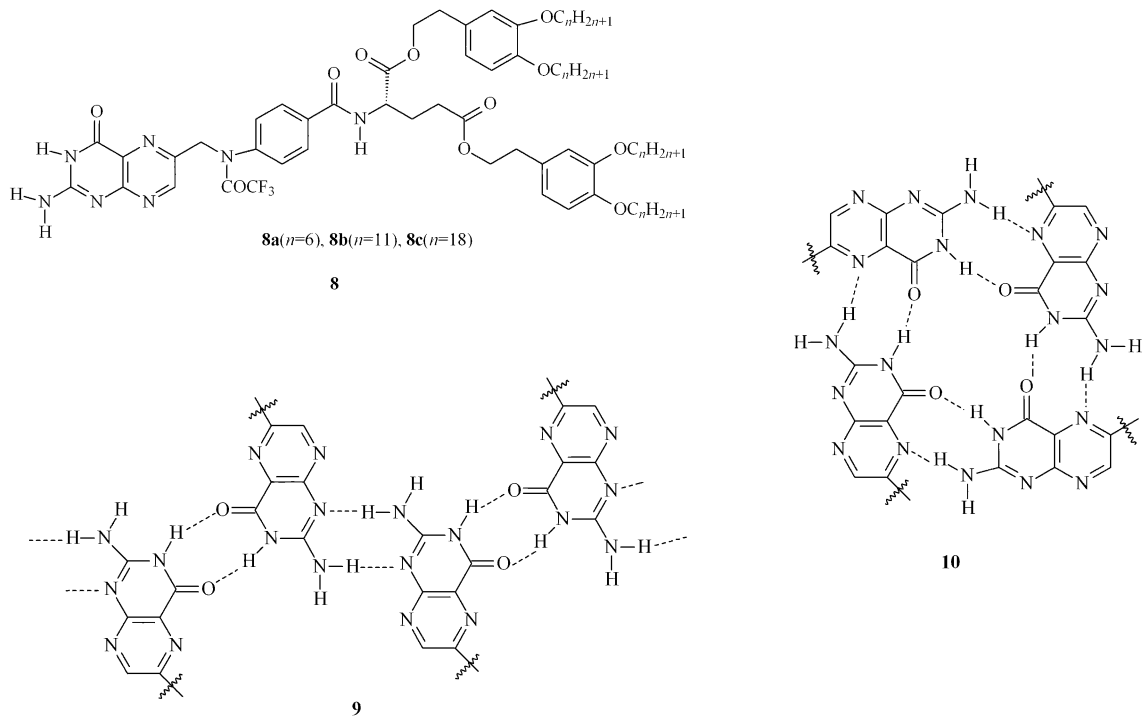


图 3 基于二重氢键的开放型超分子液晶

Figure 3 Hydrogen-bonded self-assembled structures of double hydrogen-bonding opened type.

2 基于三重氢键的超分子液晶

2.1 封闭型

早在 1989 年, Lehn 等^[22] 将具有长烷基链的 2,6-二氨基嘧啶和尿嘧啶衍生物利用分子间的氢键作用制备了超分子液晶, 相互作用的杂环之间形成三重氢键 **11**。所有相互作用的纯组分都不显示液晶相。另外, 所有的 1:1 混合物都显示多态现象, 但只有当 ($k\ l=10, m=11, n=16$) 和 ($k\ l=16, m=15, n=16$) 时, 混合物显示亚稳的液晶相, X 射线衍射 (XRD) 研究表明, 形成六方柱状介晶相, 柱体由盘状聚集体堆积形成, 每一个盘状聚集体包括两个单元肩并肩排列的复合物。

Lehn 等^[23] 研究了基于分子间三重氢键合的超分子液晶 **12** 的液晶性, 结果表明, 分子间以 1:2 的比例复合时, 形成三聚体, 呈柱状液晶相。

2.2 开放型

具有至少两个官能团的分子与具有相应的互补官能团的分子相互作用原则上可以形成开放型的聚合物状结构。2,6-二酰氨基嘧啶(P)和具有长链的 L-, D-, meso-酒石酸衍生物的尿嘧啶(U)之间的缩合可形成 LP₂、LU₂、MP₂、MU₂等复合物, 他们具有两个能形成三氢键的键合位置, 这些纯化合物或多或少地呈现复杂的熔融过程。相反, 等摩尔的(LP₂, LU₂)和(MP₂, MU₂)的混合物在室温至 200℃ 以上呈现热致液晶相, 这种材料具有高度双折射, 并能纺丝。其超分子结构如 **13**^[24]。

结构如 **14** 的棒状开放型超分子由于刚性太大, 在分解温度以前无热致液晶性, 但在适当溶剂存在下呈现溶致液晶相^[25]。

Frank 等^[26] 利用具有双官能团且带有长烷基链的三聚氰胺和部花青之间的三重氢键自组制备了稳定的热致液晶 **15**。这种复合物呈现双向的柱状液晶相, 液晶相在室温下可稳定存在。X 射线衍射研究证明了分子间形成了基于三重氢键的条带状开放型结构。这是首例通过刚性带状分子间氢键组装而形成

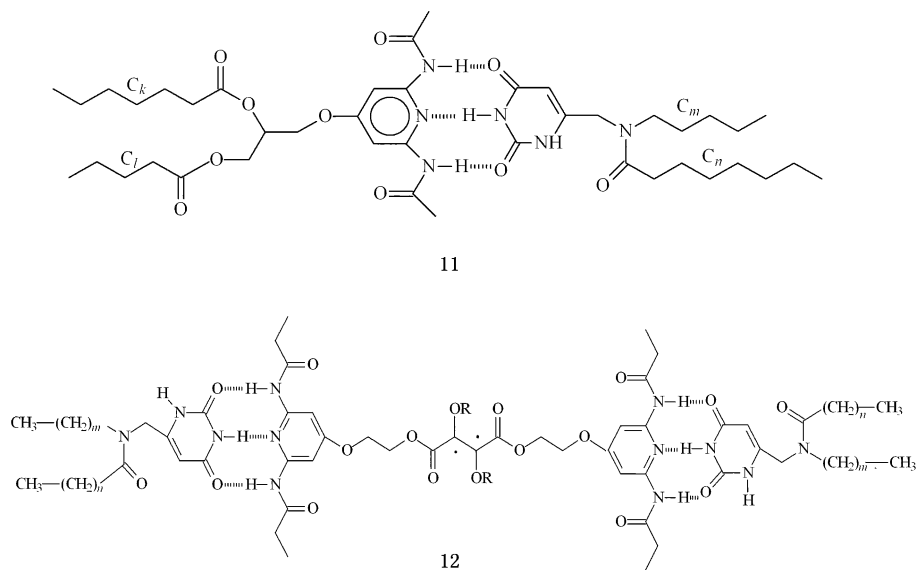


图 4 基于三重氢键的封闭型超分子液晶

Figure 4 Hydrogen-bonded self-assembled structures of triple hydrogen-bonding closed type

的柱状液晶。

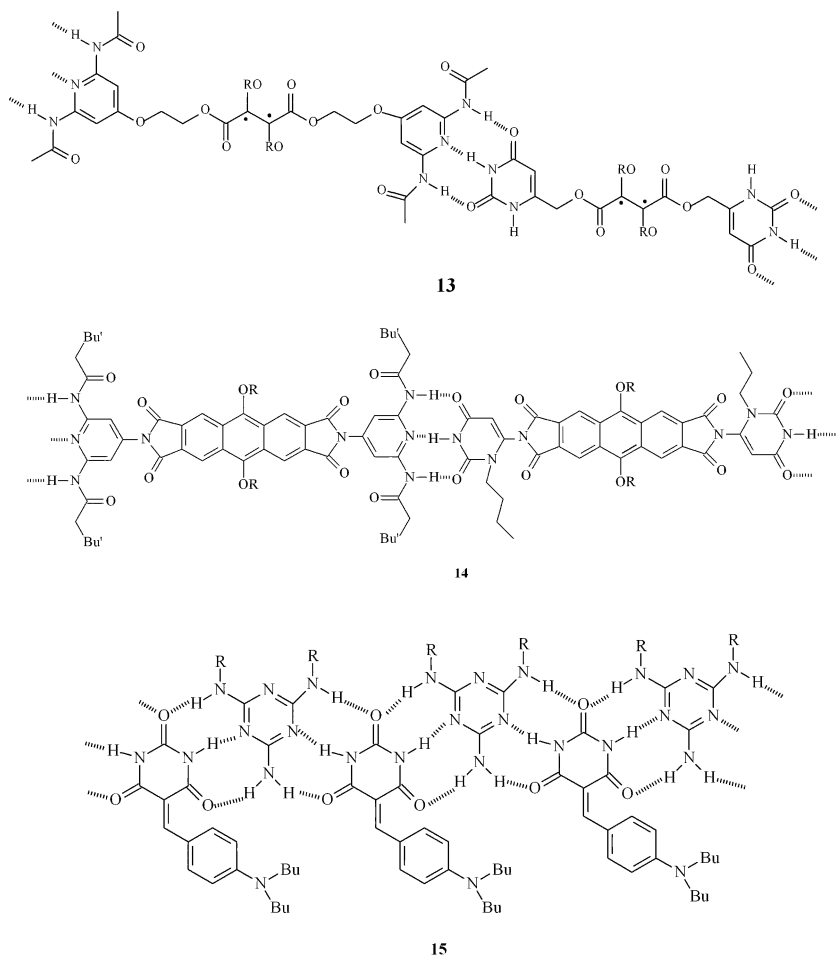


图 5 基于三重氢键的开放型超分子液晶

Figure 5 Hydrogen-bonded self-assembled structures of triple hydrogen-bonding opened type

不同于纯化化合物的相行为, 整个过程可描述为基于分子识别的超分子自组织。

3 基于四重氢键的超分子液晶

3.1 开放型

Li 等^[27]制备了一系列含偶氮苯介晶基元的基于分子间四重氢键作用的液晶超分子 **16**, 他们研究了不同长度柔性间隔基 ($n=3, 6, 10$) 对液晶性的影响。研究表明: 当 $n=3$ 时, **16** 没有液晶性; 当 $n=6, 10$ 时, **16** 显示扇形结构的近晶相。

更多重的氢键超分子液晶理论上可以制备, 但合成的难易程度和费用是一个很重要的因素。大的氢键超分子液晶体系还有很大的发展潜力。

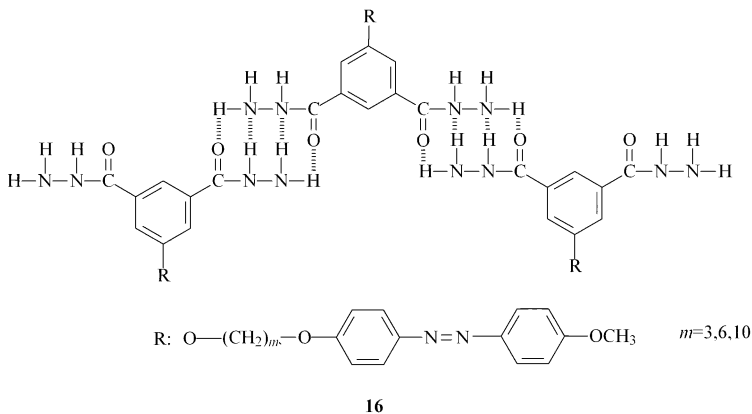


图 6 基于四重氢键的开放型超分子液晶

Figure 6 Hydrogen-bonded self-assembled structures of quadruple hydrogen-bonding opened type.

4 结论及发展前景

互补分子间通过氢键的分子识别形成超分子液晶是一种简便有效的制备超分子热致液晶材料的方法。氢键超分子液晶研究的中心主题是对新的互补组分的开发和对已有的互补组分的利用。为得到具有较好稳定性的液晶复合物, 合适的组分的选择是至关重要的。相互作用的分子, 除了具有合适的几何形状和必须的互补单元之外, 还必须有协作的特性^[28]或者具有 Jorgensen 等提出的次静电相互作用^[29]。具有较宽和较稳定的液晶相的新型氢键液晶复合物的开发是将来工作的重点。基于氢键的超分子液晶体系的研究是一个方兴未艾的充满活力的前沿研究领域, 随着超分子液晶的发展和研究的深入, 它在光、电、磁等功能材料的分子设计、合成和应用上将显示出巨大的优势。这方面的研究工作具有重要理论价值和巨大潜在的应用前景。利用分子间氢键合, 自组装合成自然界不存在, 但在分子水平上具有储存信息、转移信息和催化功能的新型超分子结构或体系, 将使现代化学在生命科学、材料科学和信息技术等方面发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] Lehn J M. Angew Chem Int Ed Eng, 1988, 27: 89~112.
- [2] Ciferri A. Prog Polym Sci, 1995, 20: 1081~1120.
- [3] Zimmernan S C, Zeng F W, Reichert D E C, et al. Science, 1996, 271: 1095~1098.
- [4] Muthukumar M, Ober C K, Thomas E L. Science, 1997, 277: 1225~1232.
- [5] Ghadiri M R, Granja J R, Milligan R A, et al. Nature, 1993, 366: 324~327.
- [6] Kato T, Frechet J M J. J Am Chem Soc, 1989, 111: 8533~8534.
- [7] Kato T. Science, 2001, 295: 2414~2418.
- [8] Kato T, Miaoshita N, Kanie K. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 797~814.
- [9] (a) Paleos G M, Tsiourvas D. Liq Cryst, 2001, 28: 1127~1161. (b) 晏华. 超分子液晶. 北京: 科学出版社, 2000. 92~162.

- [10] Paleos C M, Tsiourvas D. *Liq Cryst*, 2001, 28; 1127~1161.
- [11] Beginn U, Lattemann G. *Mol Cryst liq Cryst*, 1994, 241; 215~219.
- [12] Kato T, Kubota Y, Nakano M, et al. *Chem Lett*, 1995, 1127~1128.
- [13] (a) Kleppinger R, Lillya C P, Yang C M. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1995, 34; 1637; (b) Kleppinger R, Lillya C P, Yang C M. *J Am Chem Soc*, 1997, 119; 4097~4102.
- [14] Suarez M, Lehn J M, Zimmerman S C, et al. *J Am Chem Soc*, 1998, 120; 9526~9532.
- [15] Kumar P A, Srinivasulu M, Pisipati V G K M. *Liq Cryst*, 1999, 26; 1339~1343.
- [16] Pisupati S, Kumar P A, Pisipati V G K M. *Liq Cryst*, 2000, 27; 665~669.
- [17] Etter M. *Acc Chem Res*, 1990, 23; 120~126.
- [18] Goldmann D, Dietel R, Janietz D, et al. *Liq Cryst*, 1998, 24; 407~411.
- [19] Kanie K, Yasuda T, Ujiie S, et al. *Chem Commun*, 2000, 1899~1900.
- [20] Kanie K, Yasuda T, Nishii M, et al. *Chem Lett*, 2001, 480~481.
- [21] Kanie K, Nishii M, Yasuda T, et al. *J Mater Chem*, 2001, 11; 2875~2886.
- [22] Paleos C M, Tsiourvas D. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1995, 34; 1696~1711.
- [23] Lehn J M. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1993, 69; 1~4.
- [24] (a) Gulik K T, Fouquey C, Lehn J M. *Proc Natl Acad Sci, USA*, 1993, 90; 163~167; (b) Paleos C M, Tsiourvas D. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1995, 34; 1696~1711.
- [25] Kotera M, Lehn J M, Vigneron J P. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 197~199.
- [26] Wurthner F, Yao S, Heise B, et al. *Chem Commun*, 2001, 2260~2261.
- [27] (a) Li M, Guo C W, Wu Y Q. *Liq Cryst*, 2002, 29; 1031~1037. (b) Wu Y Q, Hao Y Q, Li M, et al. *APPL SPECTR*, 2003, 57; 933~942.
- [28] Fukumasa M, Takeuchi K, Kato T. *Liq Cryst*, 1998, 24; 325~327.
- [29] (a) Jorgensen W L, Pranata J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112; 2008~2010. (b) Pranata J, Wierschke S G, Jorgensen W L. *J Am Chem Soc*, 1991, 113; 2810~2819.

Recent Progress of Supramolecular Liquid Crystals via Intermolecular Hydrogen Bonds

BAI Bing-lian, LI Min^{*}

(*Department of Materials Science, Jilin University, The Key Laboratory of
Automobile Materials of Ministry of Education, Changchun 130023, China*)

Abstract: The present review describes some recent progress in supramolecular liquid crystals based on intermolecular hydrogen bonds.

Key words: Hydrogen bond; Liquid crystals; Supramolecules