

综述与专论

联萘基手性偶氮分子/液晶复合材料研究进展

郭 准 赵 阳 赵玉真*

(西京学院理学院, 西安 710123)

摘 要 基于对偶氮苯所具有的特殊的可逆光致异构化反应机制的研究越来越深入,以偶氮苯衍生物为基础的光控材料引起广泛关注。介绍了联萘基手性偶氮分子的基本性质,综述了联萘基手性偶氮分子在胆甾相液晶反射薄膜、蓝相液晶、光诱导分子开关等方面的应用,并且对联萘基手性偶氮分子/液晶复合材料在光诱导分子开关、选择性反射等领域的发展前景进行了展望。

关键词 偶氮苯,手性,胆甾相液晶

Progress on the binaphthyl chiral azo molecule/liquid crystal composite material

Guo Zhun Zhao Yang Zhao Yuzhen

(School of Sciences, Xijing University, Xi'an 710123)

Abstract As more and more intensive study of the special photoisomerization mechanism of azobenzene, the optical materials based on azobenzene derivatives have aroused widespread concern. Therefore, the following aspects were highlighted, the introduction of the basic properties of binaphthyl azo chiral molecule, the summarization of the application of binaphthyl azo molecules in the cholesteric liquid crystal reflective film, blue phase liquid crystals, photoinduced molecular switches; Finally, the development prospects of the composites in the fields of photoinduced molecular switch and selective reflection are prospected.

Key words azobenzene, chirality, cholesteric liquid crystal

随着科学技术的不断发展,智能分子器件因特有的性能引起了广泛关注,其中通过外部刺激手段获得具有预期性能的可调控分子自组装超结构极大地推动了智能分子器件的发展^[1-7]。常用的外部刺激手段包括温度、pH、电场、磁场、化学或电化学反应。与上述几种刺激手段相比,光诱导无论在距离、空间或时间方面都具有精确可控性,因此成为研究热点^[8-13]。

一种物质能够具备光响应性能,其分子至少能以 2 种不同的状态存在,并且在光照条件下可以实现不同状态之间的相互转变。这样一些含有偶氮苯、碳碳双键、二芳基乙烯、螺噁嗪、俘精酸酐等特殊结构的物质成为光响应手性化合物的最佳选择。偶氮类化合物因含有—N=N—光学活性基团,在紫外光照射下偶氮苯分子发生光致异构,其分子形状

随之发生变化,由棒状结构转变为弯曲结构。由于偶氮苯的这种特殊光致异构转变,使得以偶氮苯为基础的光控材料得到广泛研究,其在光存储、光开关、光显示等方面的应用也备受关注,为偶氮苯类化合物的应用提供了广阔的空间^[14-18]。

1 联萘基手性偶氮分子的应用

1,1-联萘类化合物具有特殊的光学活性,其光学活性异构体及衍生物是优异的手性配体和手性辅助试剂,是目前研究较多的 C₂-对称化合物^[19-20]。偶氮苯类手性分子在光照射下可发生可逆的顺反异构化反应,能够引起手性分子结构的显著变化,不同异构体的手性分子螺旋扭曲力不同,相应的胆甾相液晶体系的螺距也不同,选择反射谱中心波长随着光照改变,从而改变胆甾相液晶的选择反射谱位置。

基金项目:陕西省自然科学基金(2017JQ2037);陕西省教育厅科研计划项目(17JK1160,15JK2188);西京学院科研基金(XJ170118)

作者简介:郭准(1987-),男,硕士,从事功能性液晶材料研究工作。

联系人:赵玉真(1987-),男,博士,副教授,从事功能性液晶材料研究工作。

Pieraccini 等^[21-22]将偶氮光活性基团引入 1,1-联萘分子,制备了光可调控的联萘基手性偶氮化合物,为光诱导智能材料的研究揭开了新的篇章^[23]。Li 等^[24-25]系统研究了联萘基手性偶氮分子掺杂到液晶体系中后,在紫外光照射下手性分子遵循偶氮基团顺反异构化变化的规律。联萘基手性偶氮分子主要应用于多反射带胆甾相液晶薄膜、胆甾相液晶宽波反射薄膜、蓝相液晶、光诱导分子开关以及光调谐胆甾相薄膜。

1.1 在多反射带胆甾相液晶薄膜中的应用

胆甾相液晶的选择性反射功能为其应用奠定了坚实的基础^[26-28],但胆甾相液晶通常仅有一个反射波带,严重限制了其应用。因此制备具有多个反射波带的胆甾相液晶器件成为当前胆甾相液晶的研究热点。

Chen 等^[29]通过旋涂成膜的方法制备了上下 2 层具有不同螺距的胆甾相液晶叠加薄膜,通过向胆甾相液晶叠加薄膜中间注入掺杂联萘基手性偶氮光响应分子的胆甾相液晶,制备出可逆光具有调控功能的多反射带胆甾相液晶薄膜。

McConney 等^[30]通过玻璃基板表面引发光聚合反应,制备手性为右旋的聚合物网络模板,然后向模板内添加掺杂左旋联萘基手性偶氮分子的胆甾相液晶,制备出具有可逆光响应功能的双反射带胆甾相液晶薄膜,当 2 种不同旋向的反射带重合时,获得反射率为 100% 的胆甾相液晶薄膜。

Zhao 等^[31]利用液晶盒器件制备了左旋性能稳定的胆甾相液晶薄膜,然后通过洗灌入法重新灌入含有右旋联萘基手性偶氮分子的胆甾相液晶,制备出光可调控的双反射带胆甾相液晶薄膜。当形成的左旋与右旋螺距相匹配时,制备的液晶薄膜在某一波段可达到全反射效果。

1.2 在胆甾相液晶宽波反射薄膜中的应用

胆甾相液晶宽波反射薄膜不仅可以作为光增亮膜用于液晶显示器,还能作为反射层应用于建筑节能、激光防护等领域,这些优点使其具有重要的商业价值^[32-35]。制备具有螺距梯度分布的胆甾相液晶是获得宽波反射薄膜的一种简单、有效的方法,为进一步降低生产成本并达到更好的宽波反射效果,发明新的制备方法势在必行。

White 等^[35]将联萘基手性偶氮化合物掺杂到向列相液晶中并将其灌入经过平行取向处理的液晶盒中,利用联萘基手性偶氮化合物高螺旋扭曲力的特点,制备了反射波段超过 2000nm 的选择性反射

薄膜,并研究了液晶盒厚度、光照强度和光照时间对其反射性能的影响。

Chen 等^[36]制备了可聚合型液晶单体/联萘基手性偶氮化合物/小分子向列相液晶/手性添加剂/光引发剂的复合体系,利用体系中联萘基手性偶氮化合物产生的紫外光强度梯度分布,使可聚合型液晶单体在复合体系产生非均匀消耗,导致其扩散迁移,使聚合物网络和手性添加剂在复合体系产生浓度梯度,从而形成螺距梯度;同时由于联萘基手性偶氮化合物的手性随紫外光照射发生变化,使手性化合物的扭曲力形成一个非均匀梯度分布,从而进一步拓宽了宽波反射效果。

1.3 在蓝相液晶中的应用

蓝相液晶材料独特的光学特性以及在可调节光子晶体、下一代快速响应显示器等领域的潜在应用,引起科学家极大的兴趣。例如通过聚合物、弯曲分子、氢键液晶以及纳米粒子来稳定和拓宽蓝相液晶的温域^[37-40],改进了蓝相液晶材料的性能,拓宽了其应用领域。

Lin 等^[41]制备了联萘基手性化合物/向列相液晶/手性掺杂剂蓝相液晶复合体系,并首次报道了在单层薄膜中自组装形成的光可调节的三维纳米立体结构,这种三维纳米立体结构在某一波段的紫外光照射下,由于偶氮基团的顺反异构反应导致联萘基团手性的变化,从而可通过光诱导选择性反射红、绿、蓝 3 种颜色的光,且这种选择性反射是可逆的。

1.4 在光诱导分子开关中的应用

分子开关指的是具有双稳态特性、在外界刺激下能在 2 种或多种状态之间可逆地相互转化的分子^[42],外界刺激可以是光、热、电、磁或酸碱。分子之间不同状态之间的转化可以是分子构型、构象、振动或旋转等的变化,并且这种变化是可逆的。分子开关作为具有刺激响应功能的分子,在材料、化学以及生物医学等领域具有广阔的应用前景。电致分子开关、扫描隧道显微镜分子开关、氧化还原分子开关具有构造复杂、不易集成、容易干扰分子电路、响应速度慢等特点,因此光诱导分子开关成为研究热点^[43-46]。

Wang 等^[47]将具有光响应功能的联萘基手性偶氮分子、上转换纳米粒子 UCNPs、向列相液晶 E7 进行掺杂混配,制备了超螺旋结构的纳米/液晶自组装复合材料。结果表明,采用波长 980nm 的近红外光替代紫外光可以调控复合材料的选择性反射,并且通过调节近红外光的强度能间接控制联萘基手性

偶氮分子的手性大小,进而调控液晶复合材料的螺距,从而实现红、绿、蓝3种不同反射颜色的光在单一薄膜中的可逆动态调控,还可以避免高强度紫外光对复合材料造成的损伤。

1.5 在光调谐胆甾相液晶薄膜的应用

胆甾相液晶的螺距容易受外场作用的影响发生变化,因此胆甾相液晶可用于开发多种可调谐的光学器件。光调谐胆甾相液晶的发展很大程度上受手性分子特性的影响,随着手性分子性能的改进,光调谐胆甾相液晶的性能有了很大改善。

Ma等^[48]设计合成了连接2个介晶基团的联萘基偶氮苯类手性分子,由于介晶基团的引入使得手性分子在混合液晶E7中具有很好的溶解性,其螺旋扭曲能达到 $304\mu\text{m}^{-1}$ 。将手性分子掺杂到液晶E7中,混配的胆甾相液晶在波长365nm紫外光照射下,其选择反射波谱由紫外波段变化到红外波段,而在波长520nm可见光照射下又可以可逆地从红外波段回到紫外波段,从而实现了可逆的胆甾相液晶的光调谐。

Qin等^[49]巧妙地将2个含氟偶氮苯分子连接到联萘基偶氮苯分子上,成功设计合成了一种新型的三稳态光敏手性分子。联萘基偶氮苯和含氟偶氮苯在紫外光和蓝光的刺激下均发生反式-顺式和顺式-反式异构化反应。但是,当使用绿光作为刺激源时,偶氮苯由顺式回复到反式,含氟偶氮苯却由反式异构化为顺式。正是由于2种偶氮苯在3种光刺激下的异构化反应不尽相同,使三稳态手性分子可以产生3种稳定构型,为胆甾相液晶提供了2个调控波段。仅需强度为几十 mW/cm^2 的可见光刺激,三稳态手性分子就可以在构型I和II之间转变,使胆甾相液晶材料的反射波长在可见光范围内可逆变化且响应速度快。在紫外光的刺激下,三稳态手性分子转变为构型III,反射波长从670nm红移至2100nm,在近红外区域拥有宽达1430nm的调控范围。

2 结语

联萘基手性偶氮分子具有较大的螺旋扭曲力,并且其分子的螺旋扭曲力在一定的光照条件下可以实现可逆的快速变化。将联萘基手性偶氮分子作为手性掺杂剂掺杂到向列相液晶中制备的具有特殊光学性能的复合材料,可广泛应用于光学存储器、彩色电子纸、光开关、分子马达、光学显示等光子学器件。随着技术的不断发展,新一代高效且溶解性好的手

性掺杂剂在智能材料的发展中将发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] Lv J A, Liu Y Y, Wei J, et al. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators[J]. *Nature*, 2016(537): 179-184.
- [2] Ube T, Ikeda T. Photomobile polymer materials with crosslinked liquid-crystalline structures; molecular design, fabrication, and functions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(39): 10290-10299.
- [3] Wang L, Dong H, Li Y N, et al. Luminescence-driven reversible handedness inversion of self-organized helical superstructures enabled by a novel near-infrared light nanotransducer[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(12): 2065-2069.
- [4] Wu W, Yao L M, Yang T S, et al. NIR-light-induced deformation of cross-linked liquid-crystal polymers using upconversion nanophosphors[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(40): 15810-15813.
- [5] White T J, Broer D J. Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers[J]. *Nature Mater*, 2015(14): 1087-1098.
- [6] Cheng Z X, Wang T J, Li X, et al. NIR-VIS-UV light-responsive actuator films of polymer-dispersed liquid crystal/graphene oxide nanocomposites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(49): 27494-27501.
- [7] Ikeda T, Nakano M, Yu Y L. Anisotropic bending and unbending behavior of azobenzene liquid-crystalline gels by light exposure[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(3): 201-205.
- [8] Zentel R. Liquid crystalline elastomers[J]. *Adv Mater*, 1989, 1(10): 321-329.
- [9] Warner M, Terentjev E M. *Liquid Crystal Elastomers* [M]. Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [10] Kelly S M. Anisotropic networks[J]. *J Mater Chem*, 1995, 5(12): 2047-2061.
- [11] Li Q. Intelligent stimuli-responsive materials: from well-defined nanostructures to applications [M]. Hoboken: Wiley, 2013.
- [12] Li Q. Nanoscience with liquid crystals: from self-organized nanostructures to applications [M]. Heidelberg: Springer, 2014.
- [13] Bissell R A, Cordova E, Kaifer A E, et al. A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle[J]. *Nature*, 1994(369): 133.
- [14] Jau H C, Chou P C, Chen C W, et al. All-optical control of polarization splitting with a dielectric-clad azobenzene liquid crystal[J]. *Opt Express*, 2018, 26(2): 781-789.
- [15] Kim S, Ishii S, Yagi R, et al. Photo-induced orientation behaviors of azobenzene liquid crystal copolymers for photonic crystals[J]. *RSC Adv*, 2017(7): 51978-51985.
- [16] Liu L, Onck P R. Enhanced deformation of azobenzene-modified liquid crystal polymers under dual wavelength exposure: a photophysical model[J]. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 057801.

- [17] Zhou H W, Xue C G, Weis P, et al. Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions[J]. *Nature Chem*, 2017(9):145-151.
- [18] Lu X L, Zhang H, Fei G X, et al. Liquid-crystalline dynamic networks doped with gold nanorods showing enhanced photo-control of actuation[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(14):1706597.
- [19] Cram D J. Molecular container compounds[J]. *Nature*, 1992(356):29-36.
- [20] Kozłowski M C, Morgan B J, Linton E C. Total synthesis of chiral biaryl natural products by asymmetric biaryl coupling[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(11):3193-3207.
- [21] Pieraccini S, Gottarelli G, Labruto R, et al. The control of the cholesteric pitch by some azo photochemical chiral switches[J]. *Chem Eur J*, 2004, 10(22):5632-5639.
- [22] Pieraccini S, Masiero S, Spada G P, et al. A new axially-chiral photochemical switch[J]. *Chem Commun*, 2003(5):598-599.
- [23] van Delden R A, Mecca T, Rosini C, et al. A chiroptical molecular switch with distinct chiral and photochromic entities and its application in optical switching of a cholesteric liquid crystal[J]. *Chem Eur J*, 2004, 10(1):61-70.
- [24] Li Q, Green L, Venkataraman N, et al. Reversible photo-switchable axially chiral dopants with high helical twisting power[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(43):12908-12909.
- [25] Li Q, Wang Y. Light-driven chiral molecular switches or motors in liquid crystals[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(15):1926-1945.
- [26] Makow D M, Sanders C L. Additive colour properties and colour gamut of cholesteric liquid crystals[J]. *Nature*, 1978(276):48-50.
- [27] Caveney S. Cuticle reflectivity and optical activity in scarab beetles; the role of uric acid[J]. *P Roy Soc Lond B Bio*, 1971, 178(1051):205-225.
- [28] Song M H, Park B, Takezoe H, et al. Electrotunable non-reciprocal laser emission from a liquid-crystal photonic device[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(14):1793-1798.
- [29] Chen G, Wang L, Wang Q, et al. Photoinduced hyper-reflective laminated liquid crystal film with simultaneous multicolour reflection[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(3):1380-1384.
- [30] McConney M E, Tondiglia V P, Hurtubise J M, et al. Photoinduced hyper-reflective cholesteric liquid crystals enabled via surface initiated photopolymerization[J]. *Chem Commun*, 2011(47):505-507.
- [31] Zhao Y Z, Zhang L Y, He Z M, et al. Photoinduced polymer-stabilised chiral nematic liquid crystal films reflecting both right- and left-circularly polarised light[J]. *Liq Cryst*, 2015, 42(8):1120-1123.
- [32] Choi H, Kim J, Takezoe H, et al. Broadband cavity-mode lasing from dye-doped nematic liquid crystals sandwiched by broadband cholesteric liquid crystal Bragg reflectors[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(24):2680-2684.
- [33] Chen S H, Mastrangelo J C, Jin Glassy R J. Liquid crystal films as broadband polarizers and reflectors via spatially modulated photoracemization[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(14):1183-1186.
- [34] Thomas T A, Anders B. Electrically controlled broadband liquid crystal photonic bandgap fiber polarimeter[J]. *Opt Lett*, 2007, 32(12):1707-1709.
- [35] White T J, Bricker R L, Natarajan L V, et al. Phototunable azobenzene cholesteric liquid crystals with 2000 nm range[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(21):3484-3488.
- [36] Chen X W, Wang L, Chen Y J, et al. Broadband reflection of polymer-stabilized chiral nematic liquid crystals induced by a chiral azobenzene compound[J]. *Chem Commun*, 2014(50):691-694.
- [37] Kikuchi H, Yokota M, Hisakado Y, et al. Polymer-stabilized liquid crystal blue phases[J]. *Nature Mater*, 2002, 1(1):64-68.
- [38] He W L, Pan G H, Yang Z, et al. Wide blue phase range in a hydrogen-bonded self-assembled complex of chiral fluoro-substituted benzoic acid and pyridine derivative[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(20):2050-2053.
- [39] Wang L, He W L, Xiao X, et al. Hysteresis-free blue phase liquid-crystal-stabilized by ZnS nanoparticles[J]. *Small*, 2012, 8(14):2189-2193.
- [40] Li B R, He W L, Wang L, et al. Effect of lateral fluoro substituents of rodlike tolane cyano mesogens on blue phase temperature ranges[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(4):1172-1177.
- [41] Lin T H, Wang C T, Jau H C, et al. Red, green and blue reflections enabled in an optically tunable self-organized 3D cubic nanostructured thin film[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(36):5050-5054.
- [42] Sauvage J P. Molecular machines and motors[M]. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2001.
- [43] Katsonis N, Kudernac T, Walko M, et al. Reversible conductance switching of single diarylethenes on a gold surface[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(11):1397-1400.
- [44] Kronemeijer A J, Akkerman H B, Kudernac T, et al. Reversible conductance switching in molecular devices[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(8):1467-1473.
- [45] Sakamoto H, Takagaki H, Nakamura M. Photoresponsive liquid membrane transport of alkali metal ions using crowned spirobenzopyrans[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(7):1999-2006.
- [46] Zacharias P, Gather M C, Köhnen A, et al. Photoprogrammable organic light-emitting diodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(22):4038-4041.
- [47] Wang L, Dong H, Li Y N, et al. Reversible near-infrared light directed reflection in a self-organized helical superstructure loaded with upconversion nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(12):4480.
- [48] Ma J, Li Y N, White T, et al. Light-driven nanoscale chiral molecular switch; reversible dynamic full range color phototuning[J]. *Chem Commun*, 2010(46):3463-3465.
- [49] Qin L, Gu W, Wei J, et al. Piecewise phototuning of self-organized helical superstructures[J]. *Adv Mater*, 2017, 30(8):1704941.

收稿日期:2018-03-14

修稿日期:2019-03-11