

# Self-Assembly of Low-Angle $\wedge$ -Shaped Molecule Based on Long Side-Chain and Alkylthio Tails

Xiao-dong Li<sup>1</sup>, Mao-sheng Zhan<sup>1\*</sup>, Kai Wang<sup>1</sup>, Jun-ji Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dept. Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, China

<sup>2</sup>Dept. Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

Email: zhanms@buaa.edu.cn

**Abstract:** The low-angle  $\wedge$ -shaped molecule based on 1,7-naphthalene central core and long side-chain with alkylthio tails were synthesized. The mesomorphic properties and phase structures were investigated by means of polarized optical microscope and wide angle X-ray diffraction with non-oriented and oriented samples. The compound can form an Iso-SmAP-B4 transition with a layer spacing of 51.4 Å in SmAP phase during the cooling process. The introduction of low-angle  $\wedge$ -shaped central core and long-side chain with alkylthio tails are considered to be vital for the formation of this type of molecular assembly.

**Keywords:** liquid crystal;  $\wedge$ -shaped; alkylthio; low-angle

## 基于长侧链和烷硫端基的小角 $\wedge$ 形液晶自组装行为研究

李晓东<sup>1</sup>, 詹茂盛<sup>1</sup>, 王凯<sup>1</sup>, 渡边顺次<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京, 中国, 100191

<sup>2</sup>东京工业大学有机高分子材料系, 东京, 日本, 152-8552

Email: zhanms@buaa.edu.cn

**摘要:** 相对于中心环角度在 105°~140°间的传统香蕉形液晶分子, 制备了基于 1,7-二取代萘环、长侧链以及烷硫端基的小角 $\wedge$ 形液晶化合物, 其分子中心环角度在 60°左右。采用差示扫描量热法、偏光显微镜、配向与非配向样品的广角二维 X 射线衍射等方法, 研究了液晶相转变过程与分子自组装行为。研究表明, 该化合物形成罕见的 Iso-SmAP-B4 相转变序列, 且此 SmAP 相的分子层间距随温度的变化保持恒定; 引入小角中心环、长侧链以及烷硫端基是形成此自组装行为的主要原因。

**关键词:** 液晶;  $\wedge$ 形; 烷硫端基; 小角

### 1 引言

自 Watanabe 研究小组发现第一例非手性铁电性香蕉形液晶材料以来<sup>[1]</sup>, 其特殊的分子自组装行为、大自发极化值、短的电场响应时间, 以及方便低廉的合成路线等特点, 立即在世界兴起了一股香蕉形液晶热<sup>[2-4]</sup>, 并被认为是“更高级、更快速”新一代液晶显示器的发展方向。然而, 迄今此类液晶材料性能与分子结构间的本构关系尚未阐明, 分子结构设计具有随机性。

目前研究最多的是以 120°角的 1,3-二取代苯作为中心环结构、以含有两个苯环的希夫碱类或酯类作为侧链的一类分子, 同时人们在中心苯环的 2-, 4-, 5-或 6-位引入各种取代基团如甲基、硝基或卤素原子等, 并研究材料的液晶相转变行为和电光性能; 其次, 120°角的 2,7-

**资助信息:** 国家自然科学基金面上项目 (51073007)

二取代萘和 3,4'-二取代联苯也是常采用的中心环结构; 少数研究者也采用略大于 120°角的吡啶杂环如噁二唑合成出具备双轴向列相的香蕉形液晶分子。尽管中心环上取代基与侧链基团的不同会导致香蕉形液晶分子中心环角度略有差别, 但该差异较小。普遍认为当分子中心环角度处于 105°到 140°之间时, 香蕉形液晶相才会出现<sup>[5]</sup>。关于小角度中心环(小于 105°)的香蕉形液晶研究却鲜有涉及。

本文制备了基于 1,7-二取代萘环、长侧链以及烷硫端基的液晶化合物 N(1,7)-LS10, 分子结构如图 1 所示, 中心环角度在 60°左右, 并定义其为“小角 $\wedge$ 形”液晶; 初步研究了其液晶相转变过程及分子自组装行为, 发现此类液晶形成罕见的正交极性 SmAP 相—手性螺旋 B4 相转变, 且此 SmAP 相层间距随温度的变化保持恒定。

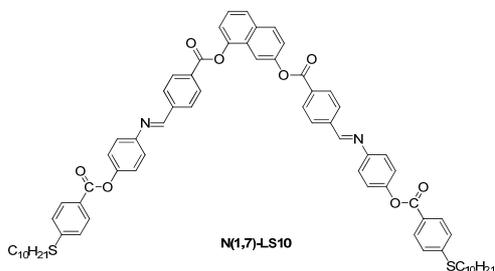


图 1. 小角八形液晶化合物 N(1,7)-LS10 的化学结构

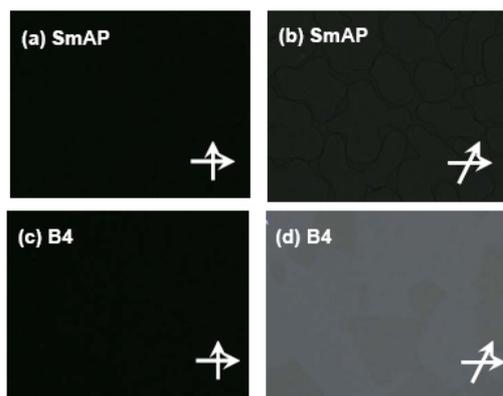


图 2. N(1,7)-LS10 在冷却过程中的偏光显微镜形貌 (a) 210°C (b) 210°C (c) 160°C (d) 160°C

## 2 实验部分

样品合成的原料均购自日本东京化成有限公司 (TCI)。液晶相转变温度及热焓采用 Perkin-Emmer DSC7 测试, 升降温速率为 10 °C /min, 氮气流速为 60ml/min。二维广角 X 射线衍射 (WAXD) 采用 Rigaku-Denki RINT-2500 (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=0.154$  nm), 附有平板型成像仪和 Mettler Toedo FP 82 热台。液晶织构观察采用 Olympus BX50 偏光显微镜及 Mettler Toedo FP 82 热台。测试所用液晶盒内涂聚酰亚胺配向层 (垂直配向), 液晶盒厚度为 3.0 $\mu$ m。

## 3 结果与讨论

化合物的相转变序列为 Iso—SmAP 216.1 °C (1.1 kJ/mol)—B4 198.0 °C (26.9 kJ/mol)。

当以 0.5 °C/min 的速率从等方相缓慢冷却到 210 °C, 在垂直配向条件下, 偏光显微镜形貌为完全暗区域, 无双折射现象, 如图 1(a)所示; 旋转起偏器一定角度, 可观察到液晶相的界面延展情况, 如图 1(b)所示。当由

SmAP 相进一步冷却到手性螺旋 B4 相时, 在垂直配向条件下, 偏光显微镜下仍为完全暗区域, 如图 1(c)所示, 但旋转起偏器一定角度时, 可观察到具有不同双折射率的手性区域, 如图 2(d)所示。

化合物的液晶相结构由无配向与垂直配向样品的二维广角 X 射线衍射实验来确定。以 0.5°C/min 的速率从 230°C 降温到 210°C, 无配向样品的二维广角 X 射线的高角度衍射区域出现弥散的衍射环 (4.6 Å), 表明其为液晶相; 低角度衍射区域呈现层间距为 51.4 Å 的 (001) 衍射峰 (图 3a), 衍射强度与衍射角之间的关系如图 4 所示。结合偏光显微镜形貌可确定高温相为单轴 SmA 相。将样品继续缓慢冷却到 160°C, 高角度衍射区域的弥散衍射环依然存在, 证明低温相仍为液晶, 低角度衍射区域呈现层间距为 51.4 Å, 25.7 Å 的衍射峰 (图 3b), 结合偏光显微镜形貌判定此液晶相为手性螺旋 B4 相。广角 X 射线衍射角与衍射强度之间的关系见图 4。

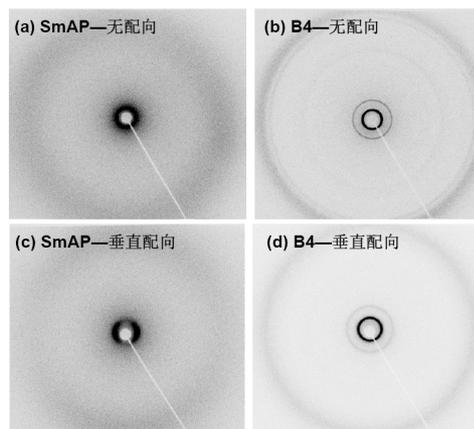


图 3. N(1,7)-LS10 在冷却过程中的二维广角 X 射线衍射 (a) 210°C (b) 160°C (c) 210°C (d) 160°C

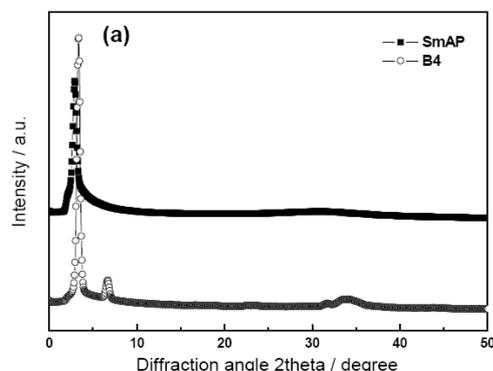


图 4. 衍射强度与衍射角之间的关系

为进一步确定此小角八形分子的自组装行为,对垂直配向样品进行了广角 X 射线衍射实验,如图 3c,图 3d 所示。以 0.2°C/min 降温至 210°C,当 X 射线方向平行于配向玻璃基板时,高角度衍射区域出现上下对称的弥散衍射环,低角度(100) 衍射区域为两个水平对称分布的衍射斑,由图 5 可知,衍射斑之间方位角间隔互为 180°。继续缓慢冷却到 160°C,低温 B4 相衍射结果与无配向样品的衍射结果相似。综上,我们得到小角八形分子 N(1,7)-LS10 的分子自组装模型,如图 6 所示。

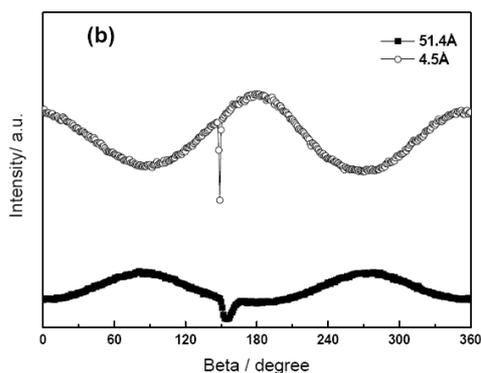


图 5. 衍射强度与衍射角之间的关系

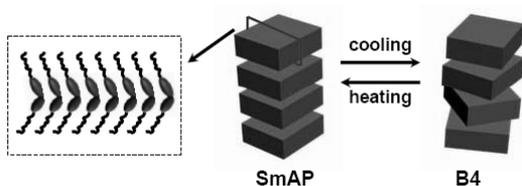


图 6. N(1,7)-LS10 分子自组装模型

在传统香蕉形液晶化合物研究中,中心环为 1,3-二取代苯,侧链为含两个苯环的希夫碱类短侧链的化合物所形成的相序列为 Iso-B2-(B3)-B4,高温相为倾斜层状

极性 SmCP 相,低温相为手性螺旋 B4 相。中心环为 1,7-二取代萘环,侧链为含两个苯环的希夫碱类短侧链的液晶化合物所形成的相序列为 Iso-B4,无极性相出现。而本文采用 1,7-二取代萘环、含三个苯环的长侧链以及烷硫端基所设计的小角八形分子则能在高温相下显示正交极性液晶 SmAP 相,且实验证明其在电场下的响应行为也与普通的铁电相有所区别,这说明此种小角八形分子的自组装行为与传统香蕉形液晶分子大有不同,后续研究正在进行中。

## 4 结论

制备了基于 1,7-二取代萘环、长侧链以及烷硫端基的小角八形液晶化合物,发现其具有罕见的正交极性 SmAP 相—手性螺旋 B4 相转变;且此 SmAP 相层间距随温度的变化保持恒定。小角中心环、长侧链以及含硫端基的引入被认为是形成此自组装行为的初步原因。相对于利用 105°~140°中心环结构来制备香蕉形液晶的传统研究,本论文提供了分子设计新思路。

## 5 致谢

本论文得到了国家留学基金委面上项目(51073007)的资助,同时向对本论文研究工作提出建设性意见的 Lee Sengkue 教授一并表示感谢!

## References (参考文献)

- [1] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe. [J]. J. Mater. Chem., 1996, 6, 1231.
- [2] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova and D. M. Walba. [J]. Science, 1997, 278, 1924.
- [3] G. Pelzl, S. Diele and W. Weissflog. [J]. Adv. Mater., 1999, 11, 707.
- [4] R. A. Reddy and C. Tschierske. [J]. J. Mater. Chem., 2006, 16, 907.
- [5] I. Wirth, S. Diele, A. Eremin, G. Pelzl, S. Grande, L. Kovalenko, N. Pancenko and W. Weissflog. [J]. J. Mater. Chem., 2001, 11, 1642.