

超分子液晶

崔英敏 吕刚



一、超分子化学与液晶简介

近年来,超分子化学成为化学科学中分子设计领域的一个中心课题。

超分子化学可定义为“分子之上的化学”,即超越分子的化学,它与分子化学的区别在于,分子化学主要研究原子之间通过共价键(或离子键)形成的分子实体的结构与功能,而超分子化学则研究两个或多个分子通过弱键相互作用结合而成的化学实体的结构与功能。“超分子”这一术语是由德国科学家沃尔夫(K. L. Wolf)等人于20世纪30年代提出的,起初用来描述由配位离子和带相反电荷的离子组成的化合物分子相互作用形成的高度组织的实体。但超分子化学成为一门独立学科则是始于20世纪60年代,由于在研究碱金属阳离子的配位化学时发现了几类作用力强而且选择性高的配体,使其得到迅猛发展。后来法国的莱恩(J. M. Lehn)将这一研究领域发展为超分子化学。莱恩在获得1987年诺贝尔化学奖的演说中将超分子化学定义为:研究两种以上的化学物种通过分子间力相互作用缔结而成的具有特定结构和功能的超分子体系的科学。

分子的自组织(即系统内各个组成部分由于特

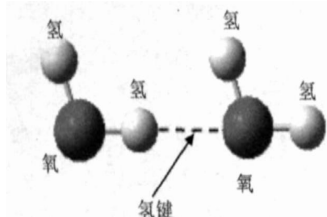


图1 水分子形成的氢键示意图

外已将这一技术广泛用于包括食品加工和医疗卫生在内的诸多领域。

等离子体在军事中也有应用,如等离子体天线(见图3)、等离子体隐形武器等。等离子体隐形技术是近年兴起的新技术,其优越性在于武器装备几乎不作任何结构和性能上的改变,通过等离子体层

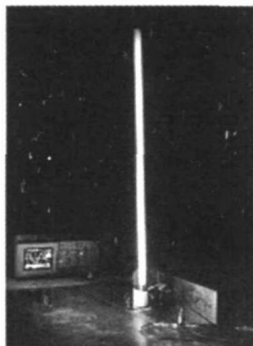


图3 等离子体天线

定的相互作用而自动形成有序的结构)、自组装、协同作用使建立超分子结构成为可能,分子和分子之间除共价键或离子键以外,还可能以非化学键形式发生一定的相互作用,这些相互作用与已知的化学键不同,要比化学键弱一些,因此将这种相互作用称为弱键或非键相互作用,而形成超分子的主要原因就是分子间存在这些非键相互作用,这些作用包括:氢键(hydrogen bonds)、范德华力(van der Waals forces)、疏水力(hydrophobic interaction)。

氢键 即氢原子通常容易与F、O、N等原子以共价键形成强极性键的共价键化合物,这个共价键化合物上的氢原子还可以与另一个分子中具有孤对电子、电负性大、半径小的原子,如F、O、N等原子,形成具有 $X-H \cdots Y$ 形式的物质。这时氢原子与Y原子之间的定向吸引力叫做氢键,以 $H \cdots Y$ 表示,常见的如一个水分子中的氧原子容易和另一个水分子中的一个氢原子形成氢键(如图1)。

范德华力 最早是由荷兰科学家范德瓦尔斯在研究气体行为时提出的,他发现气相分子之间存在吸引和排斥的作用,用范德华方程校正实际气体对理想气体的偏离,因而称其为范德华力,简称范氏力。

疏水力 为了减少有序水分子的数量,非极性分子如苯、环己烷等有聚集在一起形成最小疏水面积的趋势,人们将保持这些非极性分子聚集在一起的相互作用称为疏水相互作用,将它们之间的力称为疏水力。由于这些相互作用的强度比通常的化学键如共价键、离子键等弱,因此有人也称其为弱键或

对雷达波具有特殊的吸收和折射的特性,就使其反射回雷达接收机的能量很少,导致敌方的探测系统难以侦察和发现,从而达到隐形的目的。

总之,等离子体科学在能源、材料、信息、环保、国防、微电子、半导体、航空、航天、冶金、生物医学、造纸、化工、纺织、通讯等领域有广泛的应用。并有可能在未来的很多领域大显身手,对人类面临的能源、材料、信息、环保等许多问题的解决具有重大意义。

(北京中国科学院光电研究院等离子体应用研究实验室 100010)

非键相互作用。分子识别、自组织等现象则是这种弱相互作用的具体表现,这些弱相互作用使分子体系形成结构确定、体系稳定并且具有一定功能的一种有序集合体。超分子科学及纳米科学的研究发现,相当一部分发生在纳米尺度的分子间的现象在用现有理论解释时遇到了困难,因此人们都希望对既非宏观、又非微观的相对独立的中间领域——介观层次上的现象能有一个合理的理论解释。

液晶,不仅是现代显示领域中的一个重要研究内容,而且由于它具有自组织的特性,因此在生命科学的研究中也倍受瞩目。液晶通常可分为溶致液晶和热致液晶两大类。溶致液晶在生物体中大量存在,因此成为生命科学研究中的一个重要课题。细胞膜即可看成是一种液晶相结构,由于生物体中构成细胞膜、细胞内膜等各种生物膜的基本单元是长链分子,其一端亲水、另一端疏水,因此在水溶液中亲水端倾向靠在一起和水作用,而疏水端则倾向“夹”在亲水端中间,从而形成双层膜,这种双亲性分子大量规则排列,就形成有序的液晶系统。这种液晶与显示用液晶不同,它是由两种或两种以上的化合物组成,一般是水和“双亲”性分子,由溶液浓度的改变导致液晶相的形成,因此称为“溶致”液晶,热致液晶通常是由单一分子组成的系统,其液晶相的形成是由温度引起的,因此液晶是研究相变现象的好材料。同时,由于物质发生相变时会表现出一些特别的现象和性质,因而液晶系统对于功能性分子的研究具有极大潜力,如某些液晶在分子识别作用的指导下可以进行自组装,这种自组装的特性具有许多用途。

超分子与液晶结合形成了新的研究领域——超分子液晶。随着科学技术的发展,人们的研究从最初的小分子液晶转向聚合物高分子液晶,它是在一定条件下能以液晶态存在的高分子,图2为日本的加藤(T. Kato)等人研制的一种碟形超分子液晶。

早期聚合物液晶的研究由于单体材料难于形成液晶相,因而局限于生物溶质液晶聚合物的研究,典型的如多肽的浓溶液或一定数量DNA片段的溶液。后来随着研究的发展,不断合成出具有各种特性的聚合物液晶。这些聚合物液晶或高分子液晶通

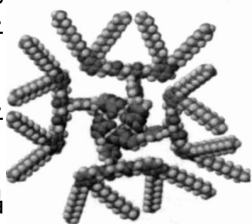


图2

过分子间的弱键相互作用,如氢键相互作用和范德华力等等,形成超分子液晶。超分子液晶不仅具有液晶相特有的分子取向有序性,而且与其他小分子液晶化合物相比,它又具有分子量高的特点,因此有序性和分子量高的结合使超分子液晶具有新的特性。高分子液晶通常不适于用作显示材料,但它们在材料性能方面具有优势,即具有高强度、高模量、耐高温、低热膨胀系数、低成型收缩率、低密度,介电性、阻燃性和耐化学腐蚀性良好等优异性能,因而广泛用于电子电器、航天航空、国防工业、光通讯等领域。在航空航天领域,液晶高分子已用作人造卫星的电子部件、喷气客机的零部件和内封条等。在纤维光学领域,液晶高分子被用作石英光纤的二次包裹和光纤耦合器件等。特别是功能性液晶高分子膜易于制备成面积较大、具有一定强度和渗透性的膜,而且对电场及溶液的PH值有响应,因而受到研究人员的广泛重视。超分子液晶在液晶材料的分子设计和合成方面取得了许多成果,有广泛而重要的实际用途。

随着人们对超分子液晶研究的不断深入,发现氢键可以诱导液晶相的形成。实际上,布拉菲尔德(E. Bradfield)与琼斯(B. Jones)于1929年就观察到苯甲酸衍生物可通过羧基间的氢键形成液晶相超分子。同时,超分子液晶的发展逐渐向生命科学靠拢,由于自组装和液晶是生命发展和细胞产生功能的先决条件,因此目前利用分子间氢键,形成与细胞膜的磷脂具有相同结构的超分子液晶模拟生物系统的研究,也成为生命科学中的一个重要课题。

二、超分子液晶

超分子液晶是建立在分子间非键相互作用基础上的复合液晶体系,氢键、范德华相互作用、静电相互作用、疏水作用等可用于超分子液晶的组装,或直接导致扩展液晶基元(extended mesogen)的形成。

在各种弱相互作用中,由于氢键具有饱和性和方向性,因此在超分子液晶的研究中备受关注。实验发现氢键形成的复合物比偶极-偶极相互作用形成的复合物要稳定。氢键型超分子液晶最早是由布鲁姆斯坦(Blumstein)观察到的。到目前为止,多种超分子液晶的形成均与氢键相互作用有关,因此本文主要介绍基于氢键相互作用形成的超分子液晶。

研究发现这些基元可以是棒状、盘状等等。根据基元的不同,人们将其分为以下几类:主链型超分

子液晶、侧链型超分子液晶、复合型超分子液晶、碟型超分子液晶。下面就对上述各种类型的超分子液晶作一简单的介绍。

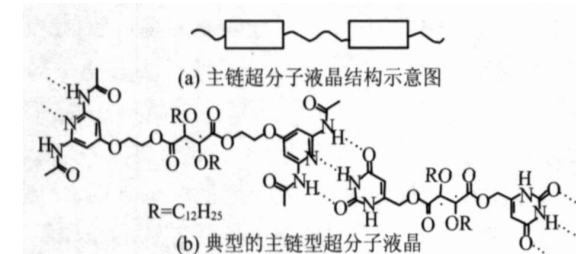


图 3

主链型超分子液晶 主链型超分子液晶是液晶基元沿轴向方向通过氢键作用形成的链状液晶高分子, 图 3(a) 是其结构示意图, 图 3(b) 是典型的主链型超分子液晶。在含手性碳的酒石酸两端分别引入可与之形成氢键作用的基团, 二者组装形成超分子液晶聚合物。弗莱查特(Frechet J. M.)与加藤等人分别利用分子间的氢键相互作用, 通过分子识别和自组装成功制备了超分子液晶。由于主链型超分子液晶结构成链型, 在外力作用下可平行排列, 因此形成的材料力学性能优良, 适于用作高强度纤维和高强度成型品, 同时具有尺寸稳定、耐热、耐腐蚀等特点, 因此广泛用于航空、汽车和电子工业。

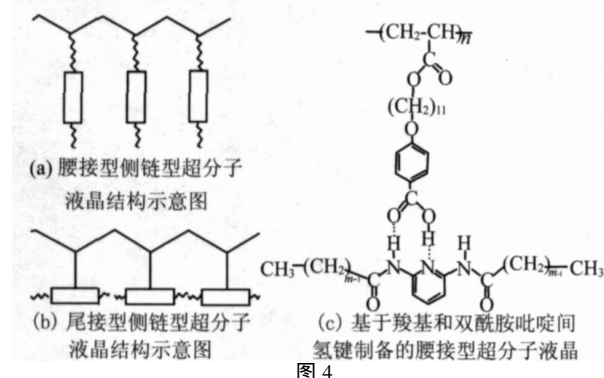


图 4

侧链型超分子液晶 按照液晶基元与主链的联结方式, 侧链型超分子液晶可分为腰接型和尾接型, 其示意图分别如图 4(a) 和图 4(b)。图 4(c) 为加藤制备的腰接型液晶, 它的性质比较特殊, 虽然主链本身柔顺, 但由于基元间的相互作用, 主链变成刚性链, 具有主链型液晶的性质。由于柔性间隔段的去耦合作用, 侧链液晶基元受外力作用, 其排列取向容易发生变化, 而且尾接型侧链液晶超分子的熔点较低, 因此多用作功能材料, 如液晶显示、光学非线性材料、光贮存材料和用于色谱分离, 如将非对称共轭

结构的有机分子作为侧基引入高分子液晶, 可制得非线性光学性质显著且稳定的功能膜。另外, 胆甾酯侧链聚硅氧烷液晶可以用作毛细管气相固定液, 柱效较高, 对蒎、菲、芴及茈混合物和二异构体混合物的分离选择性较好, 适于多环混合物和取代苯异构体混合物的分离。作为新型的气相色谱固定液, 具有良好的实用价值。侧链型超分子液晶由于其兼具特别的光学效应和高分子加工成型的特性, 适合作为记忆材料, 同时由于采用自由基聚合, 得到的侧链液晶超分子的分子量较主链型超分子液晶的高, 因此是一种潜在的高性能结构材料。

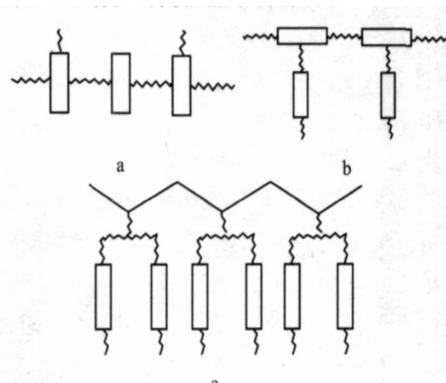


图 5 复合型液晶超分子基元

复合型超分子液晶 复合型超分子液晶同时含有主链型和侧链型液晶高分子基元连接方式, 如图 5(a、b、c) 所示。加藤等人考察了一系列主链含二酰胺基吡啶的聚合物与苯甲酸衍生物的组装体系, 由于苯甲酸羧基与酰胺吡啶基之间通过分子识别形成双重氢键, 这类复合体系形成了超分子液晶聚合物, 从 X 射线衍射分析结果推测, 这类超分子聚酰胺具有层状结构。

其他超分子液晶 有碟型液晶形成的超分子液晶、“双面”超分子液晶和液晶冠醚。

除了棒状分子可以形成液晶态外, 碟型液晶分子也可形成液晶态。而且由于这种分子中含有苯

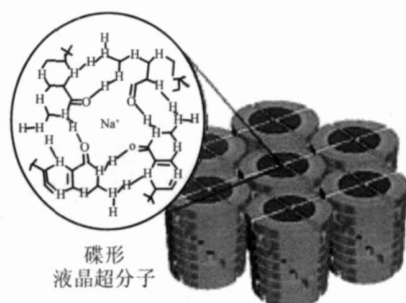


图 6 碟型液晶超分子

环,因此可能通过 $\pi-\pi$ 相互作用形成超分子液晶。典型的碟型液晶超分子如图 6 所示。碟型液晶分子以其光电特性著称,这种碟状分子主要由向列型及柱状型两部分构成,少部份的碟状液晶分子会形成薄层状态,且其分子结构的排列不易被观察到。盘型液晶能够形成 π 堆积的柱状结构,该结构可用于有机发光二极管、场效应晶体管和一些光电装置,因此引起了人们的极大兴趣。通常,这类盘状分子的中心是一个芳环的核,外围是烷基侧链,这些柔软的烷基侧链在形成超分子聚集体时起了很重要的作用。碟状液晶分子的柱状型状态具有很强的电荷移动能力,可用于有机材料电荷传输中,如一维空间的导体、光导体、场发射式电晶体、光伏打电池及液晶显示器等等。液晶分子在此薄层之中通常以棒状分子结构存在。这些材料的主要缺点是制成的元件太窄及不能连接,通常使用光学补偿膜减少漏光现象,并于基板平行方向施加电场。这种高分子碟状液晶形成的负双折射率薄膜可当成补偿膜而用于扭转式液晶显示器中,使显示效果大大改善。

英国赫尔大学的塞兹(Isabel M. Saez)和古德贝(John W. Goodby)设计合成并表征了由化学特性完全不同的两部分组成的“双面”超分子液晶。研究人员基于季戊四醇单元和三(羟甲基)氨基甲烷单元制得中间连接单元,其中一个单元含有 3 个氰基联苯(CB),另一个单元含有手性苯甲酸苯酯(PB)制备的 2 种树枝状六聚体液晶材料。这两种材料均在室温玻璃态进行分离,研究发现它们都呈现出手性近晶 C 相和向列相两种相态,可以自组装为具有预期化学功能和物理性质的纳米和介观尺度材料。

液晶冠醚包括小分子、高分子液晶冠醚两种。

在 1982 年第九届国际液晶会议上,博盖斯卡亚(Bogatskaya L. G.)首次报道了小分子液晶冠醚。液晶冠醚是分子结构中含有冠醚环的液晶。其中,冠醚环插入或连接在具有液晶性的分子结构中。液晶冠醚将液晶态结构的有序性同冠醚环的功能性有机结合,是既有液晶特性、又有冠醚选择配位功能的新化合物,是设计分子器件、离子器件和超分子器件的首选物质之一。它在分子结构、性能和应用功能等方面都与通常的液晶化合物不同,在分子光子器件、分子离子器件、离子传输与选择识别、仿生膜及分子水平上进行信号和信息传递的能力等领域引起广泛关注。

高分子液晶冠醚研究起步较晚,直到 1988 年,柯伊(Cowie J. M.)和帕塞克(Percec V.)分别合成主链含冠醚环的聚酰胺型液晶高分子和聚醚型液晶高分子。随后帕塞克又合成四种侧链型高分子液晶冠醚,并研究了 Na^+ 高分子液晶冠醚络合物的性能,发现形成液晶的能力随 Na^+ 含量的增加而下降。因此液晶冠醚的研究不论从基础研究还是从实际应用考虑,液晶冠醚将为主-客体化学开辟一个崭新的研究领域,不仅具有重要的科学意义,而且也拓宽了冠醚和液晶两个独立学科的应用前景。迄今为止合成出向列相、近晶相、柱状相和胆甾相的小分子液晶冠醚,主要用于 LB 膜的制备与研究、气相色谱固定液和金属离子的分离。

合成双分子膜是近年出现的一类超分子化学体系。其最大特点是根据分子设计可对构成分子的取向排列、形态等膜特性进行控制,生物的脂质体系和具有相同结构及物理化学性质的合成双分子膜均由多个双亲性化合物自组装而成,这些双亲性化合物使双分子膜具有分子水平上各向异性的组织结构。

超分子化学正以勃勃生机带动整个化学及其边缘学科的发展,液晶超分子则因其独特性质引起广泛关注,这些研究领域有:分子识别及其在生物化学、仿生化学中的应用,界面和胶体化学, LB(Langmuir Bulgett)膜技术,分子设计和晶体工程等等,超分子液晶正在成为材料研究中的一个重要分支。

(华北电力大学青年教师科研基金项目;崔英敏,河北保定市华北电力大学应用物理系 071003;吕刚,江苏南京市东南大学吴健雄实验室 210096)

封底照片说明

这个小朋友叫“村田顽童”,是一个可爱的骑车机器人,身高约 50 厘米、体重 5 千克、喜欢骑自行车。身上安装了能发现和回避障碍物的超声波传感器,能捕捉细微姿势变化的陀螺传感器,能感知路面高低的振动传感器。它具有超慢速直行功能,就算独木桥也能安全通过。由于装备了自动导航系统,所以他具有自动路线行驶功能,可按预先设置的路线独自行驶;同时还有一门独家绝技“停而不倒”,这是由陀螺传感器和先进的控制技术实现的。在它身体内部还装有 MTC 模块无线钥匙,可自动验证个人身份,只要靠近,“门”就会自动打开。

(李博文)