

用马赛克形貌装饰法研究碗形分子柱状向列相的向错和分子指向矢分布

董炎明*, 陈丹梅, 曾尔曼, 胡晓兰, 曾志群

厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门 361005

* 通讯作者, E-mail: ymdong@xmu.edu.cn

收稿日期: 2008-09-25; 接受日期: 2008-10-24

摘要 选用香兰素为原料, 采用传统的三聚成环法, 合成了两种碗形 CTV 系衍生物——CTV-1 和 CTV-2, 前者的外围基团是 $-OCH_3$ 和 $-OCH_2CH_3$, 后者的外围基团是 $-OCH_3$ 和 $-OCH_2COOCH_3$. 两种碗形 CTV 分子均是热致液晶, 呈现向列相典型的粒状织构和单微区的均匀织构, 还观察到规则美观的马赛克形貌, 每块矩形马赛克的尺寸为数十微米数量级, 多次升降温循环能重复出现和消失. 发现马赛克形貌实质上是在冻结的向列相织构上结晶化并收缩龟裂而装饰出来的光学图案. 通过扫描电镜的研究, 观察到马赛克形貌是由片晶组装而成的, 每块马赛克就是一块矩形的多层片晶, 多层片晶由单层片晶堆积而成. 直接观察到片晶的组成单元是直径约 1 微米的微纤, 而微纤应当是束状的碗形分子柱. 马赛克形貌装饰在碗形分子柱状向列相上, 通过这种新方法观察到 $s = +1$ ($\delta = 0$ 和 $\delta = 90^\circ$) 和 $s = \pm 1/2$ 多种点向错和 Nèel 微区壁等周围的分子指向矢分布情况. 说明碗形分子柱状向列相与一般向列相有类似的液晶行为, 但取向的基本结构单元是碗形分子柱, 或者由碗形分子柱组成的束(即微纤), 而不是碗形分子本身. 碗形分子柱起了一般向列相中棒状分子的作用, 所以本文以一个新名称“碗形分子柱状向列相” B_{CN} (Bowlic Columnar Nematic) 来表示这种不同常规的向列相.

关键词

CTV 碗形分子
热致液晶
碗形分子柱状向列相 B_{CN}
马赛克形貌
向错

1 研究背景

早在 1982 年林磊就提出碗形液晶的概念^[1,2]. 1985 年, Zimmermann 等人^[3]和 Malthête 等人^[4]相继成功地合成了基于 CTV(cyclotrimeratrylene)的分别被称为金字塔形(pyramide)和圆锥形(cone-shape) 的刚性液晶分子. 本文把这类形状的液晶分子统称为碗形(bowlic)液晶分子.

根据分子形状, 液晶可分为棒形、碟形和碗形.

碗形分子, 包括 CTV(或称 TBCN, tribenzocyclohexanone)、CTTV(cyclotetraveratrylene)和杯芳烃(calix[n]arene)等已有综合性讨论^[5]. 虽然这些三维的小分子均能形成柱状液晶相(图 1), 但其中只有 CTV 能在柱状液晶相中保持碗形结构^[6].

虽然在 20 世纪 60 年代和 70 年代 Lindsey^[7]等人 and John^[8]等人分别报道了此类分子的合成方法, 但直到 1985 年才由 Zimmermann 等人^[3]和 Malthête 等

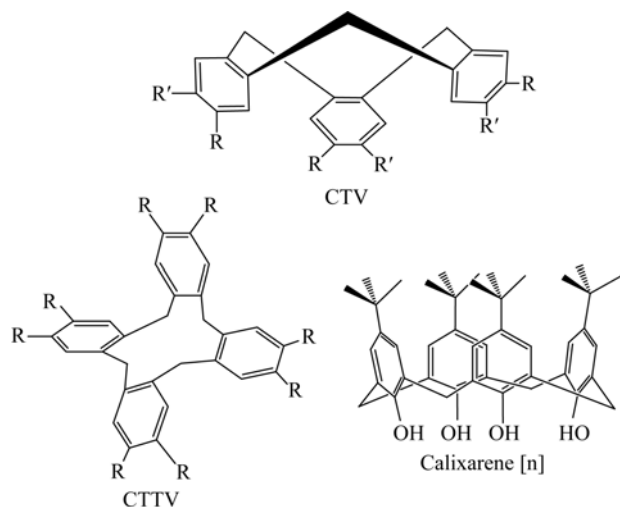


图 1 能形成柱状液晶相的三类碗形分子

人^[4]报道了 CTV 碗形分子的液晶性。

CTV 除液晶性外, 还具有光学活性和手征性等性质^[9-12]; 可以作为主体与大分子客体、金属离子、有机金属复合配合物等形成腔内主-客体配合物^[13-20]. 这类形状特殊的分子有着一些特殊的应用。

CTV 是一类环状三聚体, 分子具有碗形结构和较大的刚性^[21]. 这种拓扑结构更易自组装成稳定的柱状结构. 虽然碗形分子的液晶性已有了一些研究, 但缺少对其液晶织构、向错及其分子指向矢分布的详细研究。

通常在偏光显微镜下看到的向列织构只是向错的一种光学效应, 而不是向错的真实形态. 至今在实验上人们尚无法直接观察到向错的形态及其周边的分子指向矢分布, 人们只能借助于间接的方法, 即装饰技术来表现它们. 陈寿羲等总结出有三种观察技术, 即片晶装饰、条带织构装饰和表面裂纹装饰^[22]. 例如 Windle 等人^[23]观察到芳香共聚酯 B-N(商品名 Vectra)的向列织构在缓慢冷却时出现片晶, 并用 SEM 和 TEM 研究了这些片晶. 董炎明等^[24]进一步用片晶装饰和蚀刻技术在 SEM 下观察到 $s = -1/2$ 和 $s = +1$ 的向错及其分子指向矢分布. 陈寿羲等^[22,25]首先报道用固化诱发法将条带织构装饰在芳香共聚酯的向列织构上. 在偏光显微镜下观察到 $s = \pm 1/2$ 、 $s = \pm 1$ 和 $s = -3/2$ 等向错, 以及反转壁的形态. Wang 等^[26]应用表面裂纹装饰技术在偏光显微镜下观察到

聚二乙炔/氯仿溶致液晶态中的 $s = \pm 1/2$ 和 $s = +1$ 等向错. 由于溶液浇铸时溶剂挥发引起的内应力, 在薄膜的大范围上出现沿分子链方向的裂纹装饰了液晶织构。

本文合成了两种外围脂肪链基团的碗形分子 CTV-1 和 CTV-2. 首次观察到在液晶织构上出现有趣的马赛克形貌. 并发展了新的向错及分子指向矢分布观察技术, 即马赛克形貌装饰技术. 这一装饰技术即不同于片晶装饰技术, 也不同于表面裂纹装饰技术, 而是两者有机的结合. 用这一新技术首次直观地揭示一种新的向列相——碗形分子柱状向列相的向错的形态及其周边的分子指向矢分布。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

有关试剂和溶剂为化学纯或分析纯, 溶剂使用前均按照文献方法经过重蒸馏纯化. 产物的分离提纯中所用的硅胶为烟台市芝罘黄务硅胶试验厂生产的薄层层析硅胶 H(60 型, 化学纯). 核磁共振波谱仪(美国 Bruker AV400 NMR); 质谱仪(Bruker Dalton Esquire 3000 plus); 元素分析仪(意大利 Carlo Erba 1110 CHNS-O); 差示扫描量热仪(德国 Netzsch DSC204), 升温 and 降温速率均为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 偏光显微镜(日本 Nikon Eclipse ME600), 带瑞士 Mettler 热台; 扫描电镜(XL30 ESEM); 薄层色谱采用薄层层析硅胶 HS2GF254 板(烟台市芝罘黄务硅胶试验厂生产, 厚度为 $0.20\sim 0.30\text{ mm}$), 碘蒸气显色。

2.2 合成和化学结构表征

本文的合成参考文献[27,28]的方法, 两种 CTV 衍生物均以香兰素为原料, 所设计的合成路线及产物的结构表征如下。

2.2.1 中间体 I, II 和产物 CTV-1 的合成

CTV-1 及中间体 I 和 II 的结构式和合成路线如图 2 所示。

3-甲氧基-4-乙氧基苯甲醛 I 的制备和结构表征:

将香兰素(15.2 g, 100 mmol), 无水碳酸钾(14.5 g, 105 mmol), 溴代乙烷(7 mL, 95 mmol)置于 500 mL 的

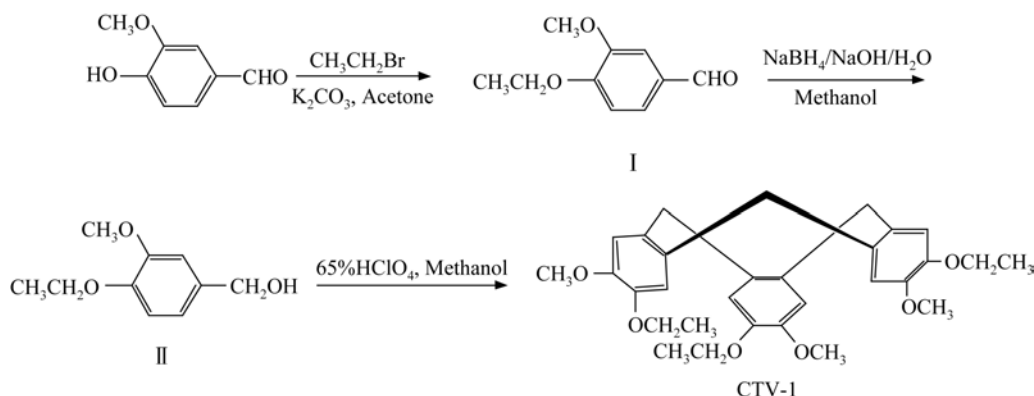


图2 CTV-1及中间体I和II的结构式和合成路线

三颈瓶中, 加入 250 mL 的丙酮; 将上述混合物搅拌, 回流 24 h. 待反应完全后, 减压下蒸去丙酮, 残留物中加入 100 mL 的三氯甲烷, 过滤; 再在滤液中加入无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸去三氯甲烷, 产物用正己烷重结晶三次, 得到淡黄色至黄色晶体 I (13.4 g, 产率: 78%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 1.54 (t, 3H, $J=7.2$ Hz, CH_3), 3.96 (s, 3H, CH_3OAr), 4.21~4.23 (m, 2H, CH_2OAr), 6.98 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArCH), 7.44 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArCH), 7.48 (s, 1H, ArCH), 9.87 (s, 1H, CHO); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): 14.7 (CH_3), 55.9 (CH_3OAr), 64.7 (CH_2OAr), 109.7, 111.8, 126.6 (ArCH), 130.3 (ArCCHO), 150.1 (ArCOCH_3), 154.3 (ArCOCH_2), 190.8 (CHO); Anal. Calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 66.65; H, 6.71, Found: C, 66.53; H, 6.95; MS (ESI^+ , m/z) 180.2 ($\text{M}+\text{Na}^+$, calc. 203.2).

3-甲氧基-4-乙氧基苯甲醇 II 的制备和结构表征:

将 I (13.5 g, 75 mmol)溶于甲醇(250 mL)中, 往其中滴加入硼氢化钠(3.32 g, 79.3 mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠 0.75 g, 18.8 mmol, 蒸馏水 60 mL)的混合溶液. 反应混合物于室温下搅拌 4 h, 减压下蒸去甲醇, 然后用 750 mL 的蒸馏水稀释, 经 5% 的稀盐酸酸化, 经二氯甲烷萃取、洗涤、分液, 经无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸去溶剂, 得到白色固体 II (12.6 g, 产率: 92%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 1.45 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH_3), 3.87 (s, 3H, CH_3OAr), 4.10 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, CH_2OAr), 4.61 (s, 2H, CH_2OH), 6.85 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArCH), 6.92 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArCH), 6.98 (s, 1H, ArCH); ^{13}C NMR (CDCl_3 ,

100MHz): 14.5 (CH_3), 55.5 (CH_3OAr), 64.1 (CH_2OH), 64.5 (CH_2OAr), 110.3, 112.2, 119.1 (ArCH), 137.9 (ArCCH_2OH), 149.0 (ArCOCH_3), 149.8 (ArCOCH_2); Anal. Calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C, 65.91; H, 7.74, Found: C, 65.82; H, 7.90; MS (ESI^+ , m/z) 182.2 ($\text{M}+\text{Na}^+$, calc. 205.3).

(±) 2, 7, 12-三甲氧基-3, 8, 13-三(2-乙氧基)-10, 15-二氢-5H-三苯并[a, d, g] 环壬烯(CTV-1)的合成和结构表征:

在 500 mL 圆底烧瓶中, 用 100 mL 甲醇, 在磁力搅拌下溶解 II (5.46 g, 30 mmol), 冰浴下缓慢滴加 50 mL, 65% 的高氯酸, 室温下反应 24 h. 待反应完全后 (大量白色沉淀生成), 加入 100 mL 蒸馏水稀释, 滴加 10% 的氢氧化钠水溶液至溶液呈碱性, 抽滤、水洗沉淀至中性, 干燥. 干燥后所得粗产物用无水乙醚进行抽提, 得到白色干燥固体 CTV-1 (2.12 g, 产率: 43%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 1.41 (t, 9H, $J=9.2$ Hz, CH_3), 3.56 (d, 3H, $J=13.6$ Hz, ArHaCHeAr), 3.54 (s, 9H, CH_3OAr), 4.06~4.10 (m, 6H, $J=7.2$ Hz, CH_2OAr), 4.75 (d, 3H, $J=13.6$ Hz, ArHaCHeAr), 6.84 (s, 3H, ArCH), 6.86 (s, 3H, ArCH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): 14.9 (CH_3), 36.5 (ArCH_2Ar), 56.1 (CH_3OAr), 64.5 (CH_2OAr), 113.5, 114.9 (ArCH), 131.9 (ArCCH_2), 146.9, 148.1 (ArCO); Anal. Calc. for $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 64.27; H, 7.19, Found: C, 64.22; H, 7.30; MS (ESI^+ , m/z) 492.3 ($\text{M}+\text{Na}^+$, calc. 510.2).

2.2.2 中间体III, IV和产物 CTV-2 的合成

CTV-2 及中间体III和IV的结构式和合成路线如

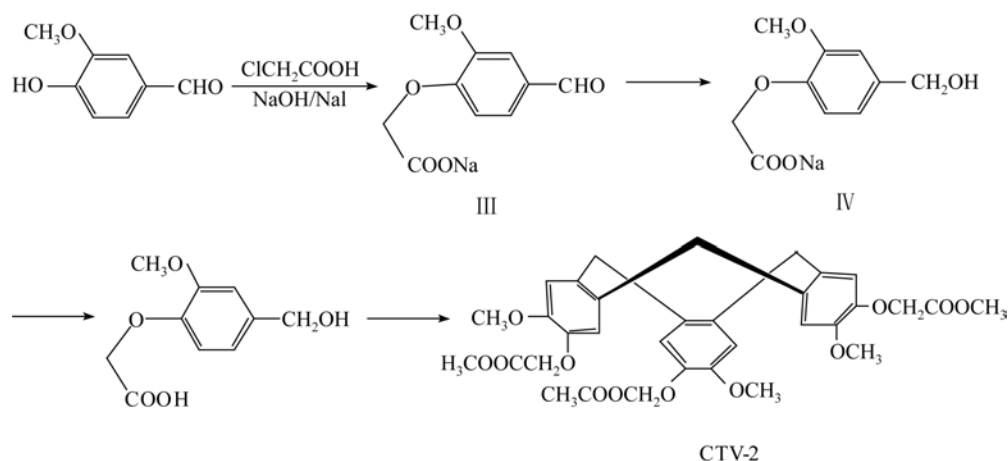


图 3 CTV-2 及中间体 III 和 IV 的结构式和合成路线

图 3 所示。

4-甲酰基-2-甲氧基苯氧乙酸钠 III 的合成和结构表征:

在无水乙醇(300 mL)中加入氯乙酸(18.9 g, 0.20 mol), 搅拌下用 20 mL, 35% 的氢氧化钠水溶液中和, 随后逐步加入香兰素(27.4 g, 0.18 mol), 20 mL, 35% 氢氧化钠水溶液和碘化钠(0.28 g)。在氮气保护下, 回流 5 h。反应结束后, 冷却至室温, 置于 4℃ 的冰箱中 15 h。抽滤得到的沉淀, 用少量无水乙醇淋洗; 用热水重结晶, 真空干燥得到淡黄色粉末 III(29.3 g, 产率: 70%)。¹H NMR (D₂O, 400 MHz): 3.62 (s, 3H, OCH₃), 4.41 (s, 2H, OCH₂), 6.73 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, ArCH), 7.16 (s, 1H, ArCH), 7.31 (d, 1H, *J* = 9.6 Hz, ArCH), 9.49 (s, 1H, CHO); ¹³C NMR (D₂O, 100 MHz): 55.5 (OCH₃), 66.9 (OCH₂), 109.8, 111.6, 127.5, 129.2, 148.3, 152.9 (ArCH), 175.6 (CO₂), 194.5 (CHO)。Anal. Calcd. for C₁₀H₉O₅Na: C, 51.73; H, 3.91。Found: C, 51.87; H, 4.02。MS (ESI⁺, *m/z*) 232.2 (M+Na⁺, calc. 255.2)。

4-羟甲基-2-甲氧基苯氧乙酸钠 IV 的合成和结构表征:

将 III(17.4 g, 75 mmol)溶于甲醇(250 mL)中, 往其中滴加入硼氢化钠(3.32 g, 79.3 mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠 0.75 g, 18.8 mmol, 蒸馏水 60 mL)的混合溶液。反应混合物于室温下搅拌 4 h, 减压下蒸去甲醇, 热水重结晶三次, 真空干燥得到白色固体 IV(16.8 g, 产率: 96%)。¹H NMR (D₂O, 400 MHz): 3.78

(s, 3H, OCH₃), 4.36 (s, 2H, CH₂OH), 4.45 (s, 2H, OCH₂CO₂), 6.70 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, ArCH), 6.82 (dd, 1H, *J* = 8.0 和 1.6 Hz, ArCH), 6.94 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz, ArCH); ¹³C NMR (D₂O, 100 MHz): 56.2 (OCH₃), 64.9 (CH₂OH), 68.8 (CH₂CO₂), 111.5, 113.5, 120.7, 136.3, 147.4, 149.7 (ArCH), 175.6 (CO₂)。Anal. Calcd. for C₁₀H₁₁O₅Na: C, 51.29; H, 4.73。Found: C, 51.38; H, 4.95。MS (ESI⁺, *m/z*) 234.2 (M+Na⁺, calc. 257.3)。

(±) 2, 7, 12-三(甲氧羰甲氧基)-3, 8, 13-三甲氧基-10, 15-二氢-5H-三苯并[a, d, g] 环壬烯(CTV-2)的合成和结构表征:

将 IV(10 g, 42.7 mmol)分批加至 150 mL, 65% 的高氯酸水溶液中, 室温下搅拌 18 h。逐滴加入 1 L 的冷的冰醋酸-水(V/V=1:9)的混合物, 抽滤得到的沉淀, 依次用 200 mL 的冰醋酸和 200 mL 的水洗涤沉淀。将此未干的酸块加至 240 mL 的甲醇和 120 mL 的原甲酸三甲酯中, 回流 5 h; 酸逐渐溶解的同时有大量沉淀生成, 反应结束后, 将混合物在 -20℃ 下放置 48 h, 抽滤得到的沉淀。粗产物过硅胶柱纯化, 二氯甲烷/无水乙醚(V/V=1:9)作为洗脱液, 得到 3.5 g 的白色固体 CTV-2(产率: 37%)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 3.42 (d, 3H, *J* = 13.6 Hz, ArHaCH₂Ar), 3.80 (s, 9H, CO₂CH₃), 3.88 (s, 9H, OCH₃), 4.03~4.09 (m, 6H, OCH₂), 4.58 (d, 3H, *J* = 13.6 Hz, ArHaCH₂Ar), 6.78 (s, 3H, ArCH), 6.87 (s, 3H, ArCH); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 36.4 (ArCH₂Ar), 52.1 (OCH₃), 56.0 (CO₂CH₃), 67.3 (OCH₂), 113.7, 117.6, 131.5, 134.1,

145.9, 148.6 (ArCH), 169.9 (CO₂). Anal. Calcd. for C₃₃H₃₆O₁₂: C, 63.45; H, 5.81. Found: C, 63.32; H, 5.90. MS (ESI⁺, m/z) 624.63 (M+Na⁺, calc. 647.8).

3 结果与讨论

3.1 马赛克形貌的出现

CTV-1和CTV-2都是热致液晶,它们结构的区别在于后者的外围基团大于前者,从而后者的结构对称性较差(即图1的CTV结构中R和R'的差别更大),分子刚性较差,导致液晶性较差,表现在液晶温区较窄.用DSC测得的谱图和转变温度熔点 T_m 和清亮点 T_c 数据分别示于图4和列于表1.

这两种CTV衍生物的共同点是分子间都不能形成氢键,基团间的作用力较弱.因而它们所形成的液

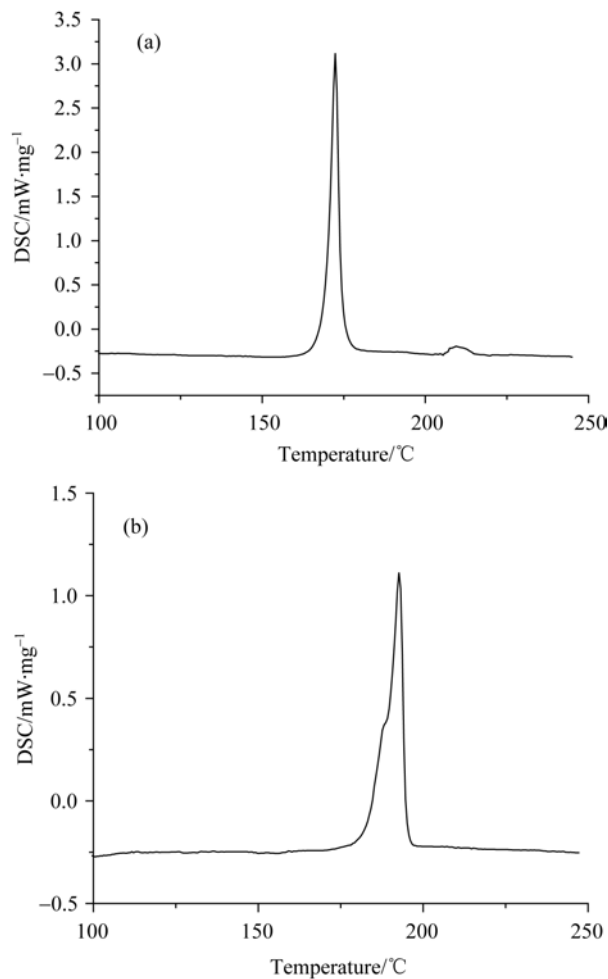


图4 CTV-1(a)和CTV-2(b)的DSC谱图

表1 CTV衍生物的结构特点和液晶转变温度

Sample	CTV-1	CTV-2
Peripheral group R	OCH ₃	OCH ₃
Peripheral group R'	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ COOCH ₃
$T_m / ^\circ\text{C}$	169	187
$T_c / ^\circ\text{C}$	207	192
$\Delta T / ^\circ\text{C}$	38	5

晶结构非常相似,升温或降温到液晶态的温度下,都出现以粒状结构(grainy texture)为主的偏光显微镜图像(图5(a)和(c)),是向列相的典型结构.在一些地方,观察到通常是圆形或椭圆形的具有均匀双折射的单微区(图5(b)和(d)).单微区结构与粒状结构同时存在,因为它们都是向列相的结构.单微区结构又称均匀结构(homogeneous texture),是分子指向矢沿面排列的结果.

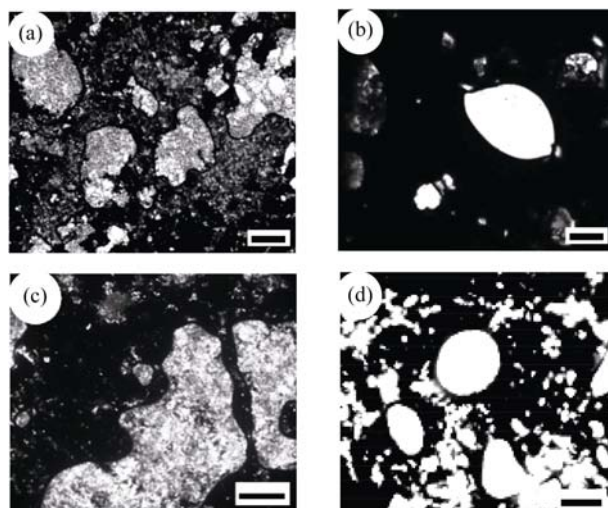


图5 热台偏光显微镜下的两种向列相结构

(a) CTV-1的粒状结构,170°C;(b) CTV-1单微区内的均匀结构,120°C;(c) CTV-2的粒状结构,189.6°C;(d) CTV-2单微区内的均匀结构,191.2°C.(a)、(b)和(c)中标尺代表的长度为200 μm,(d)中标尺代表的长度为150 μm

有趣的是,从液晶态冷却时发现较大面积的微区内会出现非常漂亮的马赛克形貌(Mosaic-like morphologies).马赛克相当规则,每块马赛克的长宽约为几十个微米(图6).样品经多次加热到液晶态再降温至室温的循环,马赛克形貌能再现,但马赛克的尺寸变小,且排列越来越不规整(图7).

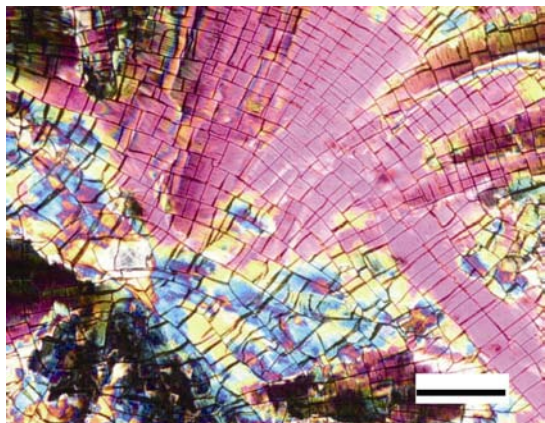


图 6 CTV-1 经过一次升降温循环后的马赛克形貌
标尺代表的长度为 100 μm

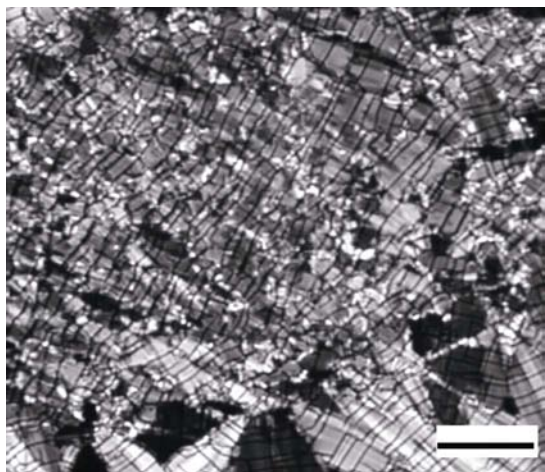


图 7 CTV-1 经过三次升降温循环后的马赛克形貌
标尺代表的长度为 100 μm

首先在热台偏光显微镜下研究 CTV-1 的一块单微区中马赛克形貌形成过程(图 8). 发现从液晶态降温的过程中, 单微区从边缘向内沿着两个互为垂直的方向开裂. 有一个方向是裂缝的择优方向, 裂缝贯穿到底, 称为“主裂缝”; 另一个方向裂缝较短, 称为“垂向裂缝”. 进一步降温裂缝完全形成, 最终不再变化, 形成马赛克形貌. 因为片晶的边界是力学薄弱处, 裂缝发生在所有片晶的边界, 因而裂缝勾画出片晶的形态, 每个马赛克就是一块片晶.

从清亮点降温时马赛克形貌的出现晚于向列结构的出现, 而再次从室温加热到熔点时马赛克形貌的消失又先于向列结构的消失. 可见马赛克形貌的

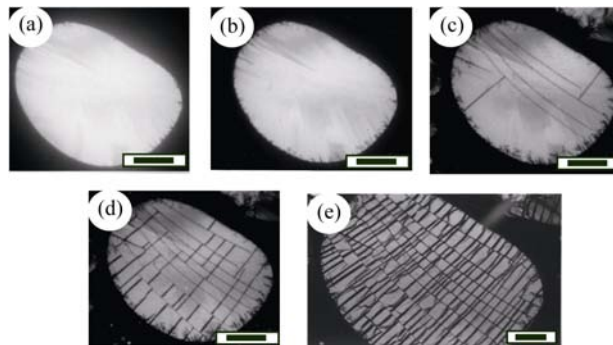


图 8 热台偏光显微镜下观察到的 CTV-1 的马赛克形貌形成的动态过程

从清亮点以上的温度第一次降温过程中: (a) 160°C, (b) 130°C, (c) 115°C, (d) 85°C和(e) 室温时的 POM 照片. 标尺代表的长度为 100 μm

出现是结晶的结果. 结晶化是密度增加的过程, 体积发生收缩, 导致出现裂缝. 一般液晶分子冷却结晶时并不会观察到明显的裂缝, 可见碗形液晶在结晶时有更大的体积收缩. 碗形液晶的这种行为可以用碗形分子自组装成柱时堆砌得更为紧密解释.

马赛克形貌是结晶形态而不是液晶结构可以通过 X 光衍射证实. 图 9 和 10 分别为具有马赛克形貌的 CTV-1 和 CTV-2 样品的 XRD 衍射图, 在广角部分有许多尖锐的衍射峰, 说明是在原向列液晶结构基础上已形成了结晶.

3.2 SEM 下的马赛克形貌细节

图 11 和 12 分别为 CTV-1 经过一次和三次升降

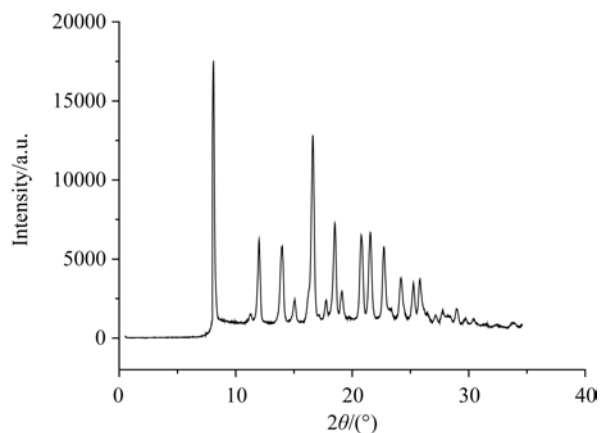


图 9 CTV-1 马赛克形貌的 XRD 衍射图

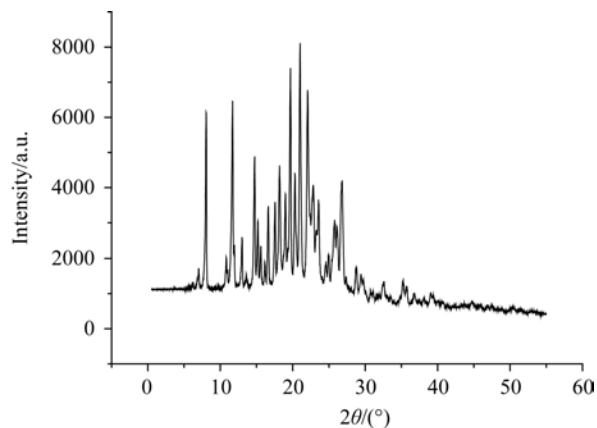


图 10 CTV-2 马赛克形貌的 XRD 衍射图

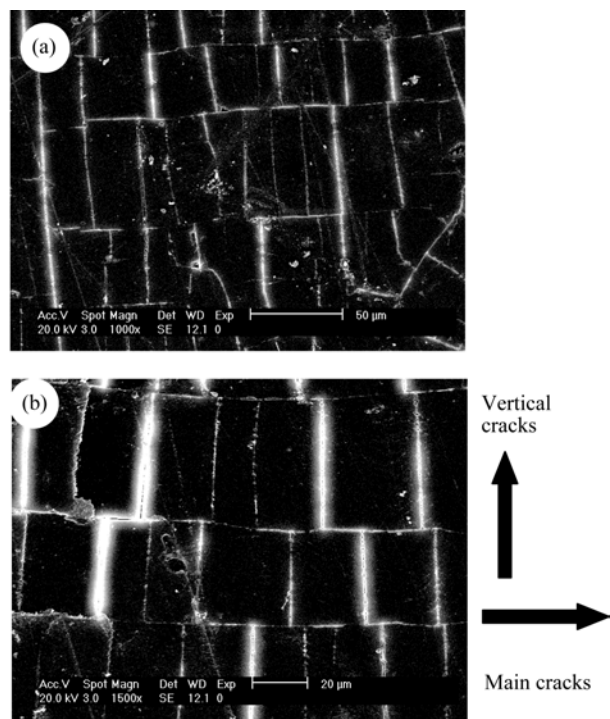


图 11 CTV-1 经过一次升降温循环后所形成的马赛克形貌的 SEM 图

温循环后的马赛克形貌的 SEM 照片。马赛克沿两个方向的有序排列，这两个方向基本上是相互垂直的。如图 10(b)上显示的那样，水平方向是主裂缝，裂缝贯穿，竖直方向是所谓垂向裂缝，其有序程度低于主裂缝。可以读出 CTV-1 经过一次升降温循环后的马赛克平均尺寸约为(40~80 μm)×(20~40 μm)；而经过 3 次升降温循环后的马赛克平均尺寸约为(10~30

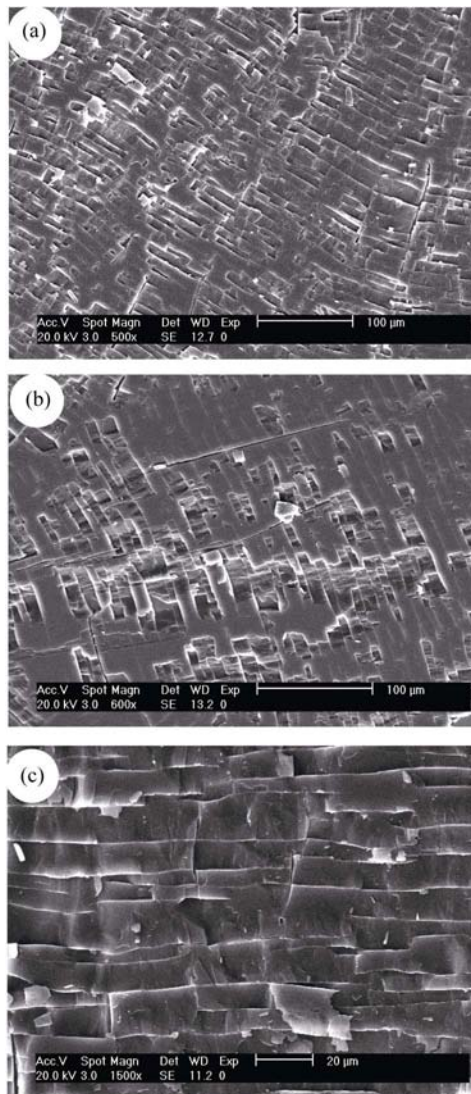


图 12 CTV-1 经过三次升降温循环后所形成的马赛克形貌的 SEM 图

μm)×(10~20 μm)。经过多次升降温循环后，马赛克的平均尺寸减小，而且大小更不均一；两个排列方向的有序性也有所降低，特别是垂向裂缝几乎丧失了有序性；马赛克在与纸面垂直的第三维方向也变得更加凹凸不平。原因可能是在多次循环中，结晶把部分缺陷留给了液晶，液晶又把部分缺陷留给了下一次结晶等等，缺陷的历史不断累加造成的。

从 SEM 照片直观看到马赛克形貌就是由裂缝形成的，亮的边界就是裂缝。当 SEM 样品制备过程中，盖玻片从载玻片上剥开时，部分马赛克也会随之被剥落(图 13 和 14)，这现象足以说明裂缝的存在，而且

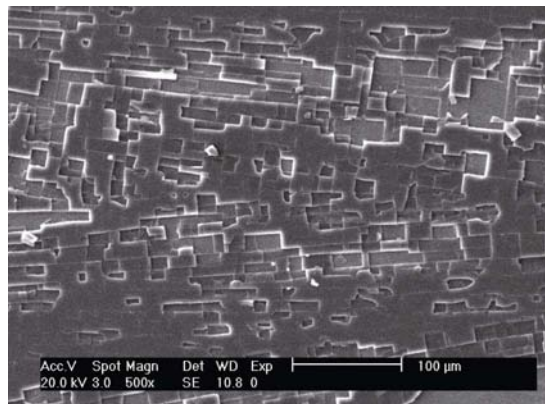


图 13 被“剥落”了部分马赛克的 CTV-1 的 SEM 图

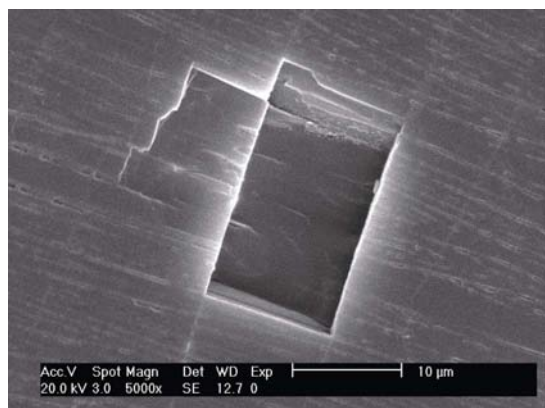


图 14 被“剥落”了一块马赛克的 CTV-2 的 SEM 图

裂缝贯穿了整个厚度方向. 被剥离的正好是一块片晶. 通过这些被“剥落”或“掀起”的马赛克的边缘区域, 可以研究马赛克的内部结构, 根据结构推断其形成机理. 实验技术上有两个办法可以增加剖析效果, 即倾斜电镜的样品台和剪切样品.

(1) 倾斜样品

将电镜样品倾斜 30° 观察, 如图 15(a)和(b)所示. 从裂缝处看到每块马赛克都是层状的结构. 多层片晶中每个单层片晶的厚度约为 $1 \mu\text{m}$. 从图 15(c)还清楚地看到偶尔被抽出的微纤, 直径约 $1 \mu\text{m}$. 也就是说单层片晶又是由这些微纤整齐堆砌而成的. 这些微纤又是由什么组成的? 它们的合理结构推断是由碗形分子“柱”形成的“束”, 碗形分子的自组装驱动力使它们倾向于形成碗形分子柱和束. 观察到这些微纤垂直于主裂缝的方向, 即与垂向裂缝平行.

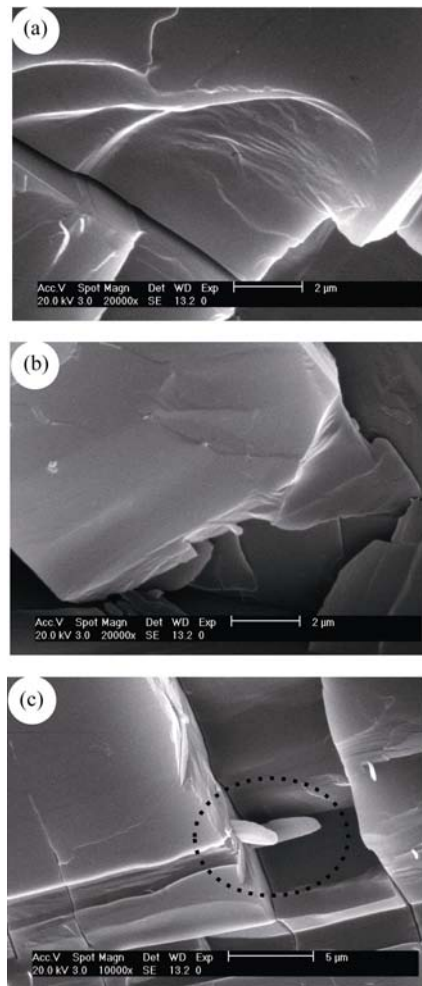


图 15 从倾斜的 CTV-1 的 SEM 样品中观察马赛克形貌的内部

(2) 剪切样品

将样品 CTV-1 加热至液晶温区时剪切取向后, 降温过程中观察到破碎的马赛克形貌, 其次结构没有择优取向(图 16). 从中能找到一些晶带, 晶带是一排没有裂缝的晶片(图 17(a)). 观察到晶带的边缘呈现矩形齿状(图 17(b)), 它们明显是微纤的端部轮廓. 晶带的长边是主裂缝, 因而说明微纤与主裂缝的方向垂直.

微纤与主裂缝的方向相互垂直还通过马赛克形貌的双折射符号进一步得以证实. 在正交偏光显微镜插入石膏一级红波片, 观察马赛克形貌的双折射符号(图 18). 一、三象限的方向从一级紫红色变为更高级的干涉色蓝色, 二、四象限变为更低级的干涉色

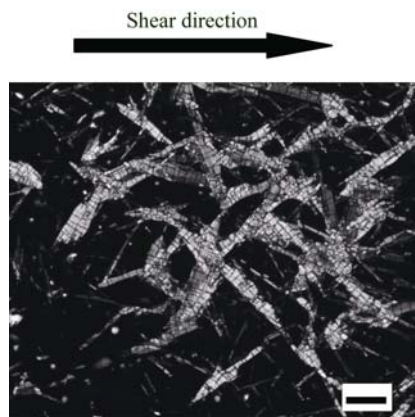


图 16 CTV-1 马赛克形貌剪切取向后的结构(POM 照片)
标尺长度为 300 μm

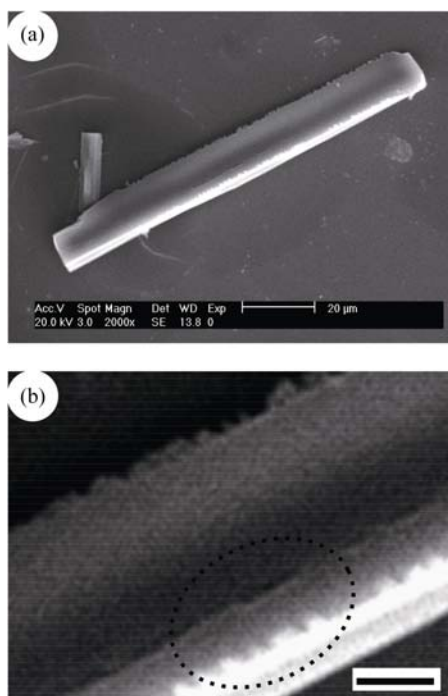


图 17 取向的 CTV-1 马赛克形貌中的晶带结构
(b)是(a)的细节, 标尺长度为 3 μm

黄色, 可以说明主裂缝的方向的折射率较小, 垂向裂缝的方向的折射率较大. 碗形分子叠成的柱的长轴方向是原子密集的方向, 折射率较大. 在图 18 中可以分辨出垂向裂缝是径向, 因而说明了垂向裂缝的方向即为分子指向矢的方向. 马赛克形貌中双折射与各次结构间的关系在图 19 中表示.

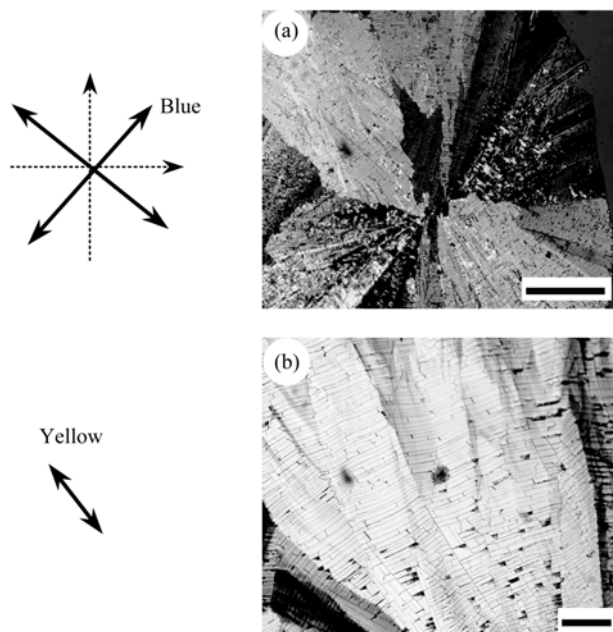


图 18 POM(加石膏一级红波片)下 CTV-1 马赛克形貌的干涉色.标尺长度为 100 μm

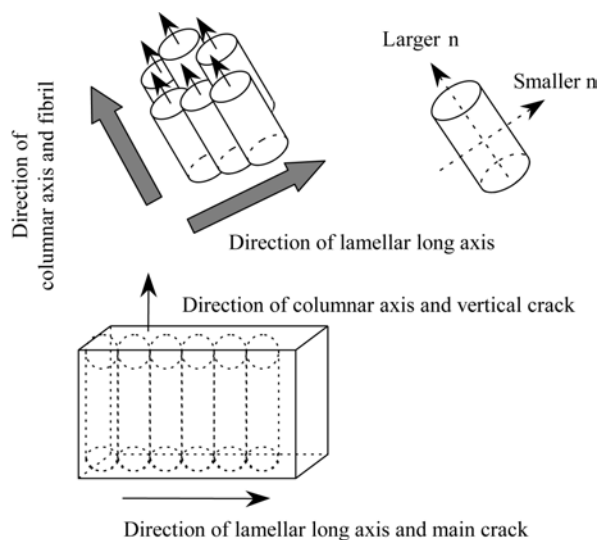


图 19 马赛克形貌的光学性质模拟示意图

综合以上的分析, 认为马赛克形貌中形成片晶的过程(如图 20 所示)是, 首先由碗形分子自组装形成柱状微结构, 柱的直径根据分子结构计算大约在 5 nm 左右; 柱沿同一指向矢方向自组装成直径在 1 μm 左右的微纤结构, 微纤的长约为 20~40 μm , 这与一块马赛克的宽度相符; 微纤进而组装成单层片晶(20

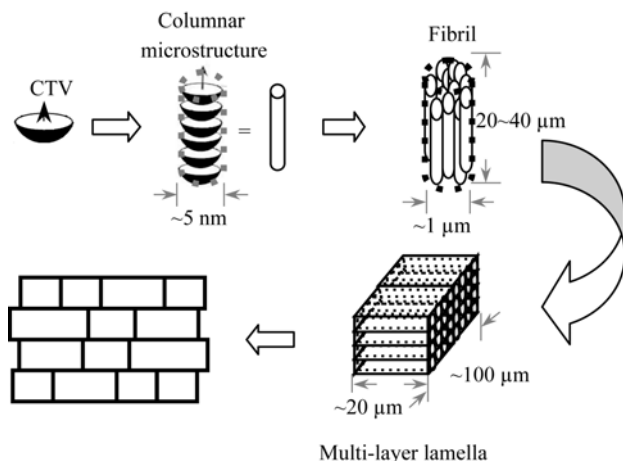


图 20 片晶结构自组装模拟示意图

$\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$); 多片单层片晶堆砌成一个多层片晶, 即每一块马赛克. 在马赛克中柱的方向(即分子指向矢的方向)垂直于主裂缝的方向(即马赛克长度方向).

碗形分子形成的马赛克形貌不是传统的马赛克织构, 虽然有着类似的名称. 传统的马赛克织构(又称大理石状织构)相邻微区的分子指向矢方向往往很不一致, 微区之间有明显边界. 而碗形分子的马赛克形貌中相邻马赛克内的分子指向矢是基本一致的, 也就是说一块马赛克不是一个微区, 但由许多马赛克组成一个微区, 微区与微区间分子指向矢发生变化, 这也是后面我们能研究向错和分子指向矢分布的原因.

更重要的是传统的马赛克织构的组成结构单元是棒状分子, 分子指向矢方向是棒轴; 而马赛克形貌的组成结构单元不是碗形分子本身, 而是碗形分子柱, 分子指向矢方向是柱的长轴.

3.3 由片晶装饰的柱状向列织构的向错和分子指向矢分布

由于片晶装饰在柱状向列织构上, 从片晶的分布图案直接可以得到原柱状向列液晶织构上的分子指向矢分布. 向列相几类常见的向错都能观察到, 包括 $s = +1$ 点向错、 $s = \pm 1/2$ 点向错和三维向错 Nèel 反转壁. 注意, 由于主裂缝的方向与分子指向矢方向垂直, 所以下面讨论时观察到照片中的主裂缝构成的图形与分子指向矢分布图不同, 两者正好方向

垂直.

(1) $s = +1$ 向错周围的分子指向矢分布

强度为 $s = +1$, 指向矢与半径的夹角 $\delta = 0$ 的向错, 其分子指向矢分布图从中心向外辐射的图形, 向错点在中心. CTV-1 和 CTV-2 都观察到这样的向错(图 21, 22 和 23), 圆的切线方向为主裂缝的方向, 因而照片上的图形是一系列主裂缝的同心圆, 而其分子指向矢分布图为一系列径向排列的指向矢.

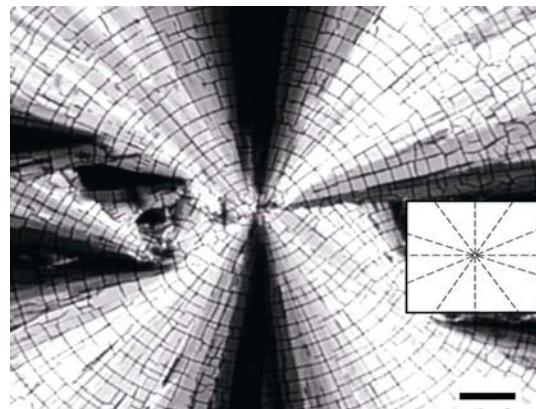


图 21 CTV-2 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 $s = +1, \delta = 0^\circ$ 的点向错(POM 照片)

标尺长度为 $100 \mu\text{m}$, 右图为分子指向矢分布图

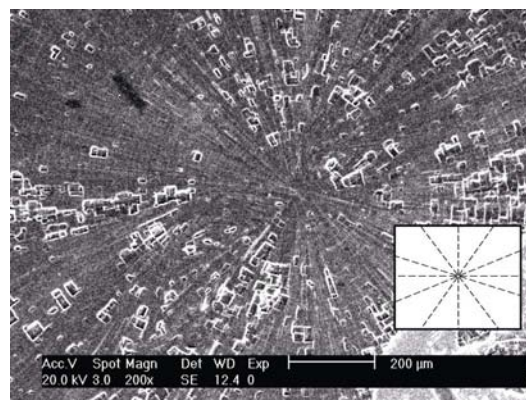


图 22 CTV-2 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 $s = +1, \delta = 0^\circ$ 的点向错(SEM 照片)

右图为分子指向矢分布图

图 24 则相反, 看到主裂缝为径向的, 即分子指向矢在圆的切线方向上, 因而是强度为 $s = +1, \delta = 90^\circ$ 的向错. 其分子指向矢分布图为指向矢的一系列

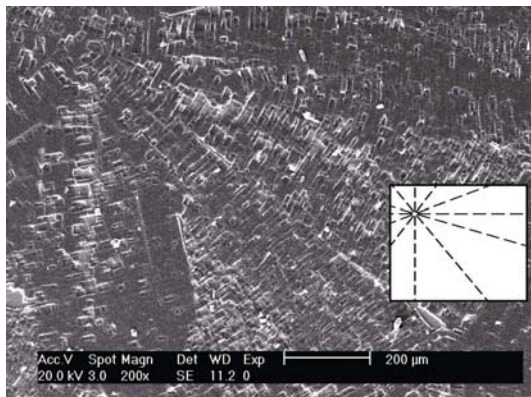


图 23 CTV-1 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 $s = +1, \delta = 0^\circ$ 的点向错(SEM 照片)
右图为分子指向矢分布图

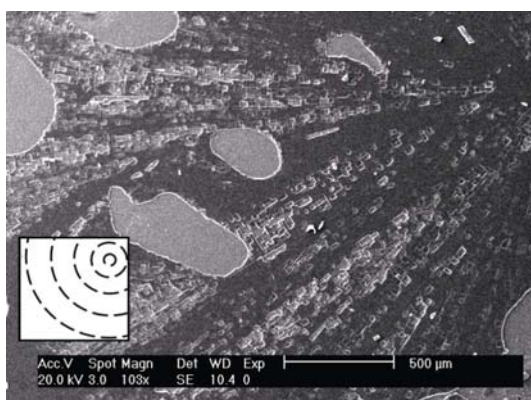


图 24 CTV-1 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 $s = +1, \delta = 90^\circ$ 的点向错(SEM 照片)
左图为分子指向矢分布图

同心圆.

(2) $s = \pm 1/2$ 向错周围的分子指向矢分布

CTV-1 和 CTV-2 还都观察到强度为 $s = +1/2$ 或 $-1/2$ 的向错. 图 25 和 26 是 $s = +1/2$ 向错的例子和相应的分子指向矢分布图. 图 27 是多处 $s = -1/2$ 向错的例子和相应的分子指向矢分布图.

(3) Nèel 微区壁周围的分子指向矢分布

两个微区边界是分子指向矢发生转向的地方, 称为微区壁或反转壁(domain wall or inverse wall), 是三维向错. 观察到主裂缝方向发生突然的扭转(图 28 和 29). 有两类微区壁, 一类是 Nèel 微区壁, 另一类是 Bloch 微区壁.^[24] 前者比较常见, 图 30 是其周围的

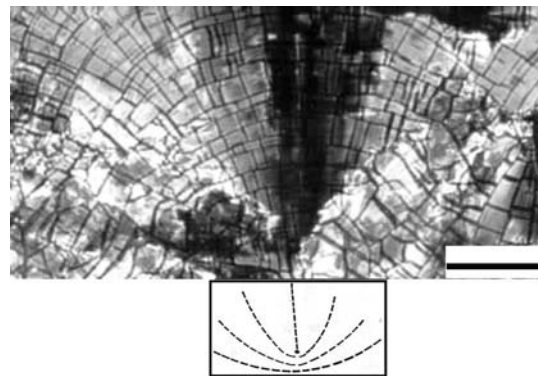


图 25 CTV-1 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 $s = +1/2$ 向错(POM 照片)
图下方为相应的分子指向矢分布图. 标尺长度为 200 μm

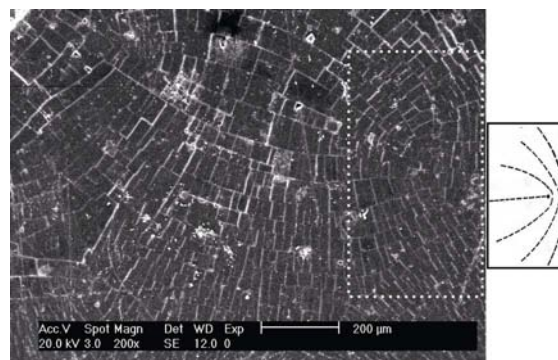


图 26 CTV-1 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 $s = +1/2$ 向错(SEM 照片)
右图为分子指向矢分布图.

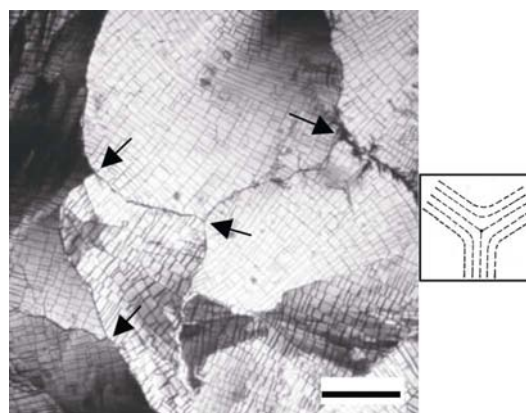


图 27 CTV-2 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的多个 $s = -1/2$ 向错(POM 照片)
标尺长度为 200 μm , 箭头指向向错点, 右图为 $s = -1/2$ 向错的分子指向矢分布图.

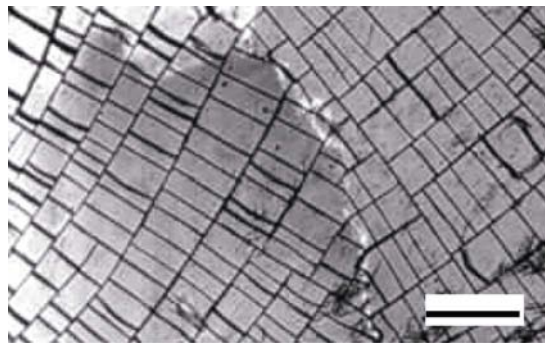


图 28 CTV-1 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 Nèel 微区壁(POM 照片)
标尺长度为 50 μm

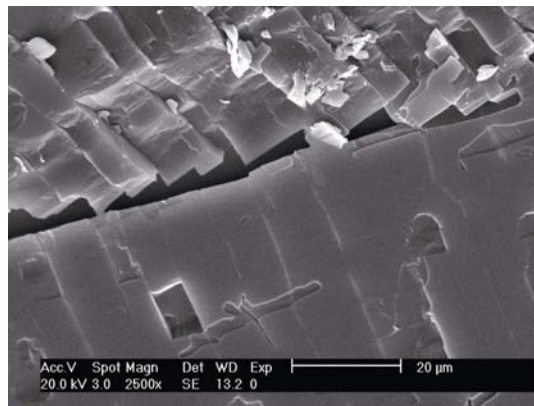


图 31 CTV-2 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 Nèel 微区壁(SEM 照片)

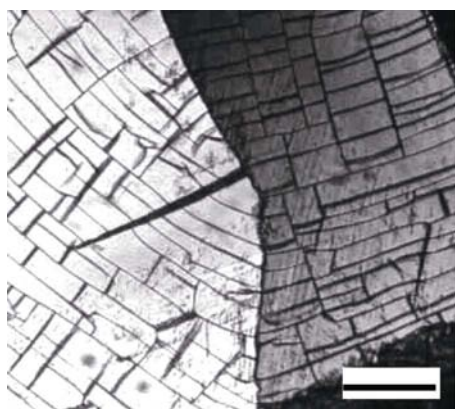


图 29 CTV-2 样品的马赛克形貌中呈现的由片晶装饰的 Nèel 微区壁(POM 照片)
标尺长度为 50 μm

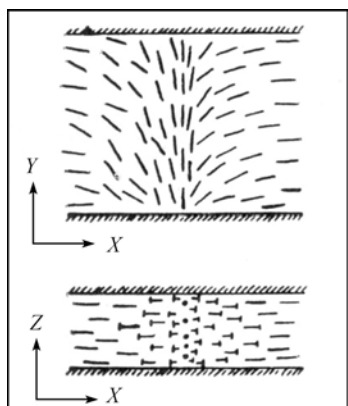


图 30 Nèel 微区壁周围的分子指向矢分布示意图

分子指向矢分布的示意图。

边界附近的分子指向矢是不确定的，从而易产

生应力集中，能看到更为明显的裂缝(图 31)。

3.4 碗形分子柱状向列相

碗形分子与碟形分子的形状有类似之处，因而很容易令人误解两者的相结构会相同。确实它们都有可能形成柱状相。但一般认为碟形分子的向列相并不形成柱，如图 32(a)所示，而是同方向取向的单个分子分散排列。只有在矩形或六方相中才形成柱(图 32(b)和(c))。碟形分子的向列相称为 D_N 相或 N_D 相^[29]。

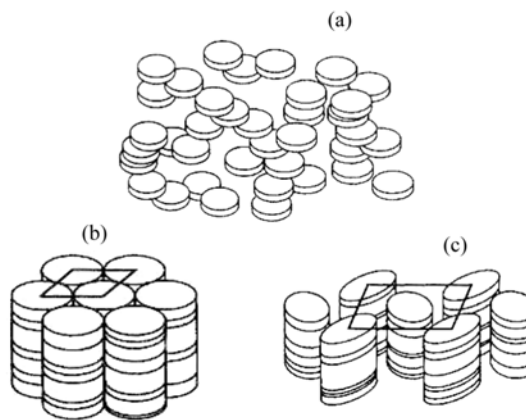


图 32 碟形分子三种液晶相的结构示意图

碗形分子在文献中没有查到有相结构的详细研究，根据碗形分子与碟形分子类似的结构，人们很自然会想象有图 33 那样的碗形分子向列相(B_N)结构。但我们认为碗形分子向列相中是形成分子柱的。原

因是碗形分子失去了上下对称性, 结构有序性可以更高^[29], 成柱的驱动力比盘状分子强得多. 所以碗形分子的液晶行为是很特别的, 碗形分子柱不仅可能存在于六方相、四方相等相态之中, 也可能存在于这种独特的向列相中. 图 34 是这种碗形分子柱状向列相的结构示意图. 在未取向态中, 碗形分子柱仅在每一个微区中有择优取向; 在取向态中, 所有碗形分子柱都择优取向, 箭头是分子指向矢的方向. 图 34 看上去像是一般的向列相结构, 但实际上碗形分子的向列相与一般液晶的向列相的结构单元不同, 一般向列相的结构单元是简单的棒状分子, 而碗形分子的向列相的结构单元是碗形分子柱. 也就是说, 碗形分子柱起了棒状分子的作用.



图 33 模仿碟形分子向列相的碗形分子向列相结构

由于对碗形分子液晶相的研究很少, 也没有查到对其相态的系统分类和命名. 本文提出了以碗形

分子柱状向列相 B_{CN} (Bowlic Columnar Nematic) 来表示这种向列相, 以区别于常规的向列相 N 和碟形分子向列相 D_N 相.

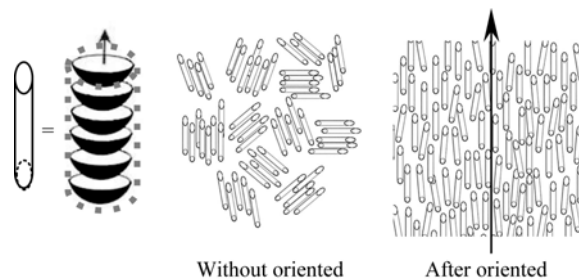


图 34 碗形分子柱状向列相(B_{CN})的结构示意图

4 结语

CTV 衍生物碗形分子会呈现特有的马赛克形貌, 实质上是在冻结的向列相织构基础上, 由结晶收缩引发裂缝而装饰出来的光学图案. 马赛克形貌是由片晶组成的, 每块马赛克就是一块矩形的多层片晶, 多层片晶由单层片晶堆积而成. 直接观察到片晶的组成单元是直径约 1 微米的微纤. 微纤的基本结构单元推断是碗形分子柱. 通过这种马赛克形貌装饰技术揭示了在新的碗形分子柱状向列相中也存在与一般向列相类似的 $s = +1$ 和 $s = \pm 1/2$ 的点向错, 以及 Nèel 微区壁.

致谢 本工作得到国家自然科学基金基金(批准号: 20774077)、福建省自然科学基金(E0510003)和厦门市科技计划项目(3502Z20055013)资助.

参考文献

- 1 Lin L. Bowlic liquid crystals. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1987, 146: 41—54
- 2 林磊. 液晶相与分子“维数”. *物理*, 1982, 11(3): 171—178
- 3 Zimmermann H., Poupko R., Luz Z., Billard J. Pyramidal mesophases. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil A: Physik, Physikalische Chemie. Kosmophysik*, 1985, 40A(2): 149—160
- 4 Malthête J., Collet A. Liquid crystals with a cone-shaped cyclotrimeratrylene core. *Nouv J de Chim*, 1985, 9(3): 151—153
- 5 Collet A. Cyclotrimeratrylenes and cryptophanes. *Tetrahedron*. 1987, 43(24), 5725—5759
- 6 Dalcanale E. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. In: Lehn J M, ed. Vol.10, Chapt. 20, New York: Pergamon, 1996
- 7 Lindsey A S. The structure of cyclotrimeratrylene (10, 15-dihydro-2, 3, 7, 8, 12, 13-hexamethoxy-5H-tribenzo[a, d, g]cyclononene) and related compounds. *J Chem Soc*, 1965, 1685—1692
- 8 John A H. Octopus molecules in the cyclotrimeratrylene series. *J Org Chem*, 1978, 43(9): 1808—1811

- 9 Collet A, Gottarell G. Circular dichroism and absolute configuration of C₃-chiral derivatives of cyclotrimeratrylene. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 5912—5913
- 10 Collet A, Gabard J. Optically active (C₃)-cyclotrimeratrylene-d₆. Energy barrier for the “crown to crown” conformational interconversion of its nine-membered-ring system. *J Org Chem*, 1980, 45: 5400—5401
- 11 Canceill J, Collet A, Gottarelli G. Optical activity due to isotopic substitution. Synthesis, stereochemistry, and circular dichroism of (+)-and (−)-[2, 7, 12-²H₃] cyclotriphenylene. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 5997—6003
- 12 Canceill J, Collet A. Exciton approach to the optical activity of C₃-cyclotriphenylene derivatives. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 1299—1308
- 13 Malthete J, Collet A. Inversion of the cyclotriphenylene cone in a columnar mesophase: a potential way to ferroelectric materials. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 7544—7545
- 14 Costante J, Garcia C, Collet A. Key intermediates in cyclotrimeratrylene chemistry: a new route to the enantiomers of C₃-cyclotriphenylene and cryptophane-c. *Chirality*, 1997, 9: 446—453
- 15 Lutz M R, Zeller M, Becker D P. Beckmann rearrangement of cyclotrimeratrylene (CTV) oxime: tandem Beckmann-electrophilic aromatic addition. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49(34): 5003—5005
- 16 Westcott A, Fisher J, Harding L P, Rizkallah P, Hardie M J. Self-assembly of a three-dimensional triply interlocked chiral [2]catenane. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(10): 2950—2951
- 17 Ronson T K, Fisher J, Herding L P, Hardie M J. Star-burst prisms with cyclotrimeratrylene-type ligands: A [Pd₆L₈]₁₂⁺ stella octangular structure. *Angew Chem, Inter Ed*, 2007, 46(47): 9086—9088
- 18 Sumby C J, Hardie M J. Capsules and star-burst polyhedra: An [Ag₂L₂] capsule and a tetrahedral [Ag₄L₄] metallocupramolecular prism with cyclotrimeratrylene-type ligands. *Angew Chem, Inter Ed*, 2005, 44(39): 6395—6399
- 19 Lunkwitz R C, Tschierske, Diele S. Formation of smectic and columnar liquid crystalline phases by cyclotrimeratrylene(CTV) and cyclotetrameratrylene(CTTV) derivatives incorporating calamitic structural units. *J Mater Chem*, 1997, 7: 2001—2011
- 20 Zimmermann H, Bader V, Poupko R. Mesomorphism, isomerization, and dynamics in a new series of pyramidal liquid crystals. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 15286—15301
- 21 Ahmad R, Hardie M J. Synthesis and structural studies of cyclotrimeratrylene derivatives. *Supramol Chem*, 2006, 18(1): 29—38
- 22 陈寿羲, 黄勇. 高分子物理. 第 4 章. 高分子液晶态的结构和缺陷. 见: 杨玉良, 胡汉杰, 主编. 北京: 化学工业出版社, 1991. 60—63
- 23 Windle A H, Dong Y, Lemmon T L, Spontak R J. Electron microscopy of thermotropic liquid crystalline polymers. In: Saegusa T, Higashimura T, Abe A, eds. *Frontiers of Macromolecular Science*. Blackwell: IUPAC, 1989. 343—348
- 24 董炎明, 邓红英. 芳香共聚酯 B-N 多种向列结构的形态研究. *高分子学报*, 1991, (5): 584—593
- 25 Qian R, Chen S. Band texture formation of sheared polymeric liquid crystalline state. *Makromol. Chem Macromol Symp*, 1992, 53: 345—354
- 26 Wang W, Lieser G, Wegner G. Lyotropic liquid crystals of a soluble polydiacetylene. A comparative investigation by means of optical and electron microscopy. *Liquid Crystals*, 1993, 15(1): 1—24
- 27 Gilles V, Jean-Pierre D, Galina M. Synthesis of C₃-cyclotrimeratrylene ligands for iron(II) and iron(III) coordination. *Tetrahedron*, 1995, 51(2), 389—400
- 28 Canceill J, Collet A, Gottarelli G. (C₃)-tris-(O-allyl)-cyclotriphenylene, a key intermediate in cyclotrimeratrylene chemistry. Short and efficient synthesis of cyclotriphenylene. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1983, 122—123
- 29 周其凤, 王新久. 液晶高分子. 北京: 科学出版社, 1994. 9—10