

文章编号:1007-2780(2019)11-1037-18

## 氢键组装的超分子液晶的研究进展

孔翔飞<sup>1</sup>, 李俊<sup>1,2</sup>, 俞建文<sup>1</sup>, 罗荣根<sup>1</sup>, 刘书利<sup>1</sup>, 王桂霞<sup>1\*</sup>, 梁金禄<sup>2\*</sup>

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 北部湾大学 石油与化工学院, 广西 钦州 535011)

**摘要:**介绍了近十几年来典型的氢键组装的超分子液晶材料的组装方法和分子结构, 对比其光电性能和自组装特点, 并对其在光电器件方面的应用进行展望。这类材料依据氢键组装的方式和分子结构主要分为两大类: 结构封闭型和结构开放型。与后者相比, 前者具有易于结构修饰和易于精确调控性能的特点。但两者内部的分子结构变化时, 组装的超分子液晶材料的性能均受到显著影响。分子间氢键作用组装的超分子液晶材料具有高度有序性和可精确调控性, 因此作为新型材料在有机光电器件和纳米器件等领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 氢键; 自组装; 超分子; 液晶; 复合物

**中图分类号:** O62 **文献标识码:** A **doi:**10.3788/YJYXS20193411.1037

## Progress in intermolecular hydrogen bond-assembled supramolecular liquid crystals

KONG Xiang-fei<sup>1</sup>, LI Jun<sup>1,2</sup>, YU Jian-wen<sup>1</sup>, LUO Rong-gen<sup>1</sup>, LIU shu-li<sup>1</sup>,

WANG Gui-xia<sup>1\*</sup>, LIANG Jin-lu<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. School of Petroleum and Chemical Engineering, Beibu Gulf University, Qingzhou 535011, China)

**Abstract:** In this paper, the typical hydrogen bond-assembled supramolecular liquid crystal materials are summarized over the past decade. Their preparation methods and molecular structures are presented, and their photoelectric properties and self-assembly characteristics are compared, as well as their applications in optoelectronic devices are prospected. According to the kinds of hydrogen bonds and the molecular structures, these materials are mainly divided into two categories: closed-type and open-type structures. Compared with the latter, the former has the characteristics of easy structural modifi-

**收稿日期:** 2019-05-14; **修订日期:** 2019-09-03.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No.11364013); 广西基金面上项目(No.2018JJA110038); 桂林理工大学博士启动基金项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.11364013); Guangxi Fund Project(No. 2018JJA110038); Guilin University of Technology Doctor Startup Fund Project

\* 通信联系人, E-mail: 2010033@glut.edu.cn; ljinlu@163.com

cation and precise structure control. However, the properties of all these assembled supramolecular liquid crystal materials are significantly affected by the changes of their internal molecular structure. These materials assembled by intermolecular hydrogen bonding are highly ordered and their molecular structures are precisely controllable. As a novel material, it has broad application prospects in the field of organic photoelectronic devices and nanodevices.

**Key words:** hydrogen bond; self-assembled; supramolecule; liquid crystal; complex

## 1 引言

氢键的概念最初由 Huggins 提出,以共价键与 N、O 和 F 等原子结合的氢原子,与其他分子的或分子内其他的 N、O 和 F 等原子之间存在一种特殊的相互作用,即为氢键<sup>[1-2]</sup>。氢键本质上是特定方向上的偶极-偶极作用力,它有利于分子等形成分子间或分子内的空间取向。与共价键相比,氢键的强度较弱,键能通常为数十 kJ/mol。基于氢键相互作用的液晶体系具有诸多特殊的性质,例如分子间氢键连接自组装复合物可形成多种液晶相,并且具有良好的电子传输性能<sup>[3]</sup>和优良的可调控性<sup>[4-8]</sup>;分子单元通过分子间氢键组装的纳米材料具有优良的延展性<sup>[9]</sup>等。

依据氢键形成的方式,氢键组装的超分子液晶可以分为两大类:结构开放型和结构封闭型<sup>[10]</sup>。结构开放型是自组装的分子层之间存在偶极相互作用和分子间氢键作用,形成链状、层状或簇状分子聚集体;而结构封闭型是单体分子通过氢键连接形成一个分子平面层,由于氢键有饱和性,层与层之间则无氢键相互作用。

目前,对于分子间氢键组装的超分子液晶材料的研究热点,集中于结构封闭型超分子液晶材料,尤其是以双组分氢键组装的超分子液晶材料。这类液晶材料光电性能与力学性能优异,具有应

用于制备有机光电器件及纳米器件的潜力<sup>[11-12]</sup>。本文主要介绍了近十几年来分子间氢键组装的超分子液晶材料及相关光电性能等。

## 2 氢键组装的结构开放型超分子液晶

结构开放型氢键组装的超分子液晶的研究工作,主要集中于氢键组装超分子液晶中核心分子的选择及修饰。其中,N,N',N''-三烷基均苯三甲酰胺类衍生物(简称 BTA)<sup>[13-15]</sup>是一类氢键组装超分子液晶的核心分子,以其组装的超分子材料及液晶性质等引起多个课题组的关注<sup>[16-17]</sup>。BTA<sub>1</sub>、BTA<sub>11</sub>和 BTA<sub>12</sub>的分子结构式如图 1 所示,这类分子组装的超分子能够形成柱状堆叠结构,如果向 BTA 类分子中引入 3 个烷氧基侧链,可增强其自组装性能<sup>[16]</sup>。通过示差扫描量热法(DSC),偏光显微镜(POM)织构图,X 射线衍射(XRD)和核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)等方法,证实 BTA 分子中 2 位取代基为氢键基团时不利于本体和溶液中的 BTA 分子的聚集。Desmarchelier 等<sup>[18]</sup>通过系统研究,揭示了 BTA 上取代基对于氢键组装二聚体的液晶相的稳定性有显著影响。对于 BTA 核心的组装性能进行精确调控,可影响 BTA 超分子液晶聚合物的整体性能。如通过改变 BTA 分子侧链中烷基  $\alpha$ -碳上的取代基,可使其组装的二聚体的热稳定性发生显著变化。

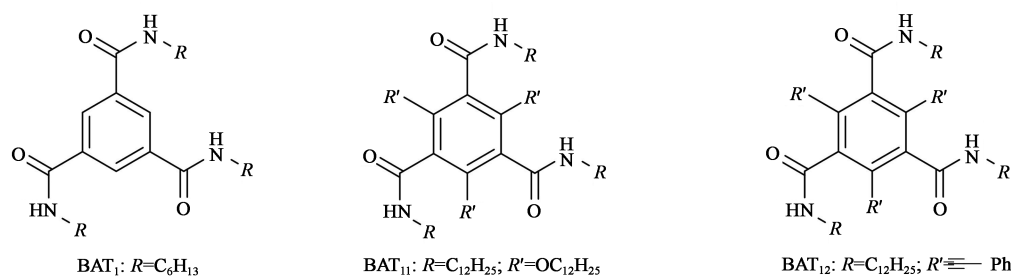


图 1 BTA<sub>1</sub>、BTA<sub>11</sub>和 BTA<sub>12</sub>分子结构式<sup>[16]</sup>。

Fig.1 Molecular structures of BTA<sub>1</sub>, BTA<sub>11</sub> and BTA<sub>12</sub><sup>[16]</sup>.

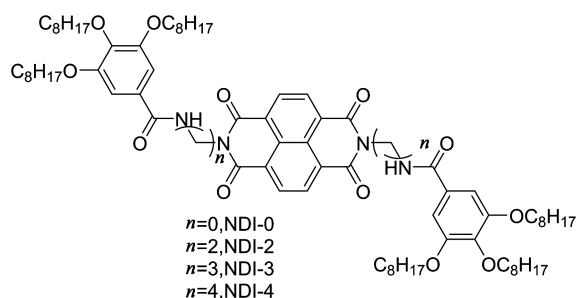


图 2 三烷氧基苯甲酰胺-桥-1,4,5,8-萘四甲酰二亚胺-桥-三烷氧基苯甲酰胺单体结构<sup>[19]</sup>

Fig. 2 Molecular structures of trialkoxybenzamide-bridge-1,4,5,8-naphthalene di(dicarbimide)-bridge-trialkoxymbenzamide<sup>[19]</sup>

Molla 等<sup>[19]</sup>报道了三烷氧基苯甲酰胺-桥-1,4,5,8-萘四甲酰二亚胺-桥-三烷氧基苯甲酰胺 (NDI- $n$ ,  $n=0,2\sim4$ , 如图 2 所示), 通过分子间氢键组装成柱状相液晶, 如图 3 所示。这类超分子以  $\pi$ - $\pi$  堆叠的萘四甲酰二亚胺为主体, 通过分子间氢键作用堆叠成具有特定结构的超分子。在非极性溶剂中这类分子易于自组装, 其超分子结构在很大程度上取决于碳链的碳原子数, 随着碳原子数的增加, 氢键作用减弱导致自组装的倾向不断减弱。当氢键强度逐渐减弱时依次形成具有类似晶体结构的短程有序结构、高度卷曲的长度达微米量级的纳米线、具有高的长宽比的无序的纳米带、不连续的纳米纤维的组装结构, 这些为设计不同自组装结构的超分子材料提供

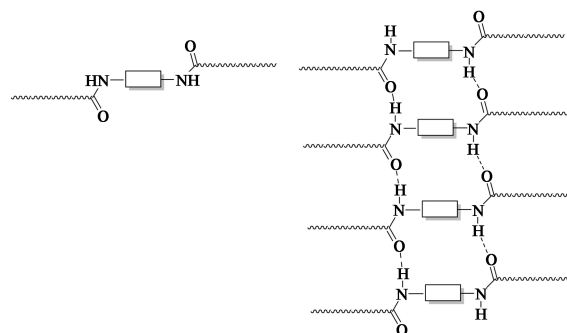


图 3 NDI- $n$  ( $n=0,2\sim4$ ) 的超分子结构<sup>[19]</sup>

Fig.3 Supramolecular structure of NDI- $n$  ( $n=0,2\sim4$ )<sup>[19]</sup>

了一种新的思路。

Soberats 等<sup>[20,21]</sup>报道了吡咯并吡咯二酮 (DPP) 衍生物通过分子间氢键组装成结构新颖的柱状相液晶, 如图 4 所示。X 射线和傅里叶红外光谱测试结果表明, DPP1 与 DPP2 组装成一维有序结构, 进一步排列成柱状相液晶, 氢键方向平行于分子柱的轴向, 如图 5 所示。这种自组装的 DPP 分子有望应用于静电纺丝纤维及有机半导体领域<sup>[22-25]</sup>。

Pickaert 等<sup>[26]</sup>报道了利用二酰氨基苯制备的菲咯啉类衍生物, 通过分子间氢键组装成新颖的柱状相液晶, 如图 6 所示。DSC 测试结果表明, 当菲咯啉类衍生物两端的苯环上烷氧基链增长时, 其清亮点温度及相变焓均明显增大。

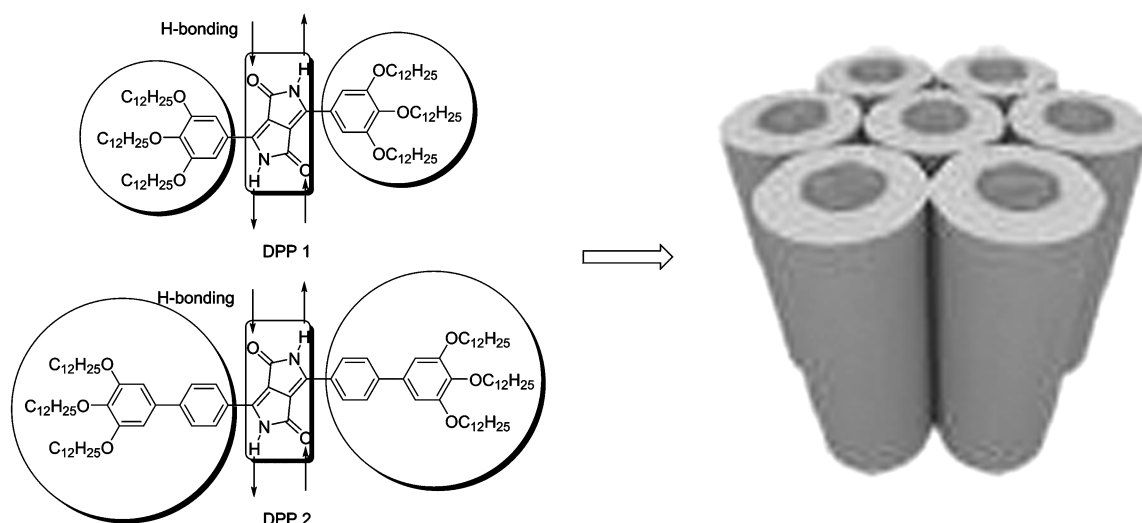


图 4 吡咯并吡咯二酮衍生物分子结构及组装的柱状相结构<sup>[20-21]</sup>

Fig.4 Molecular and columnar structures of DPP derivatives<sup>[20-21]</sup>

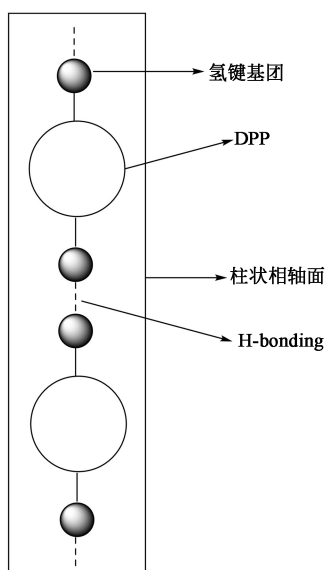


图 5 基于吡咯并吡咯二酮的氢键超分子柱状轴截面示意图

Fig.5 Schematic diagram of columnar phase based on hydrogen bonding DPP supramolecules

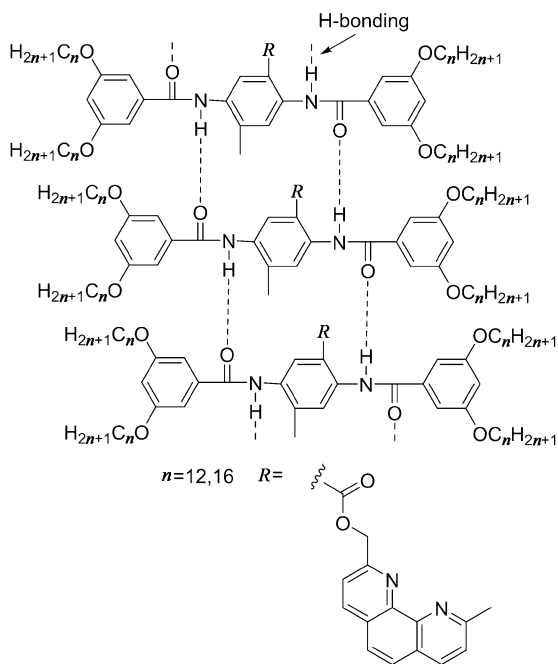


图 6 菲咯啉类衍生物通过氢键进行组装<sup>[26]</sup>

Fig.6 Phenanthroline-based compounds assembled by hydrogen bonds<sup>[26]</sup>

Wang 等<sup>[27]</sup>报道了可利用溶液加工的、具有  $\pi$ - $\pi$  共轭结构单元分子 (PhDPP), 它是由吡咯并吡咯二酮刚性核心和烷氧基苯基侧链组成, 如图 7 所示。PhDPP 通过分子间氢键形成层状相

和六方柱状相超分子液晶, 如图 8 所示。此类超分子液晶材料可用于制备光电子器件。

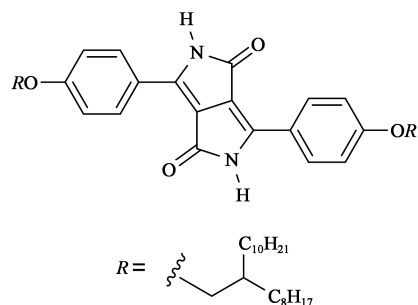


图 7 具有  $\pi$ - $\pi$  共轭结构单元的 PhDPP 的分子结构式<sup>[27]</sup>

Fig.7 Molecular structure of PhDPP having a  $\pi$ - $\pi$  conjugated unit<sup>[27]</sup>

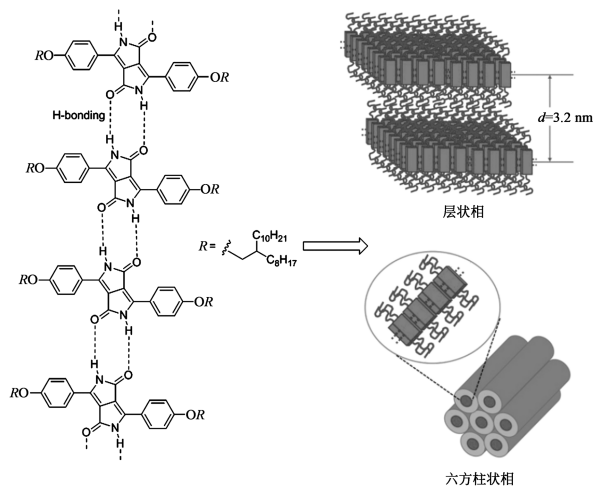


图 8 PhDPP 分子通过氢键组装成层状相及六方柱状相结构<sup>[27]</sup>

Fig.8 Layered phase and hexagonal columnar phase of PhDPP assembled by hydrogen bonds<sup>[27]</sup>

### 3 结构封闭型

结构封闭型氢键组装超分子液晶, 由于其优异的光电性能以及在纳米材料方向的应用前景<sup>[28-30]</sup>, 引起多个课题组的关注。此类超分子液晶按组成单体分子结构的不同, 可分为单组分氢键组装超分子液晶、双组分氢键组装超分子液晶与多组分氢键组装超分子液晶。其中对于单、双组分氢键组装超分子液晶的研究较多。单组分氢键组装超分子液晶, 是由一种单体分子通过分子间氢键组装而成的、结构封闭型氢键组装超分子

液晶;而双组分氢键组装超分子液晶则,是由两种不同的单体分子通过分子间氢键组装而成的、结构封闭型氢键组装超分子液晶。

### 3.1 单组分氢键组装超分子液晶

Suárez 等<sup>[31]</sup>报道 6,7-双(烷氧基)-2,3-二氢酞嗪-1,4-二酮在溶液中利用氢键组装成具有酞亚胺-内酰胺三聚体的圆盘结构(如图 9 所示)的超分子。这种超分子结构与<sup>1</sup>H NMR 和尺寸排阻色谱(SEC)的实验结果吻合。利用分子外围烷氧基的溶剂化作用,在加热时这类酞亚胺-内酰胺三聚体可以堆积成柱状液晶相,偏光显微镜拍摄的织构图如图 10 所示。化合物 6,7-双(辛氧基)-2,3-二氢酞嗪-1,4-二酮(Phthal8)和 6,7-双(十六烷氧基)-2,3-二氢酞嗪-1,4-二酮(Phthal16)分子结构见图 10。

Blanco 等<sup>[32]</sup>报道了氢键组装的 3,5-二甲基-4-(三癸烷氧基苯基)吡唑超分子,其柱状相截面

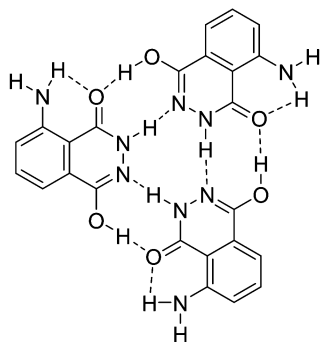


图 9 酞亚胺-内酰胺三聚体结构<sup>[31]</sup>

Fig.9 Structure of the imide-lactam trimer<sup>[31]</sup>

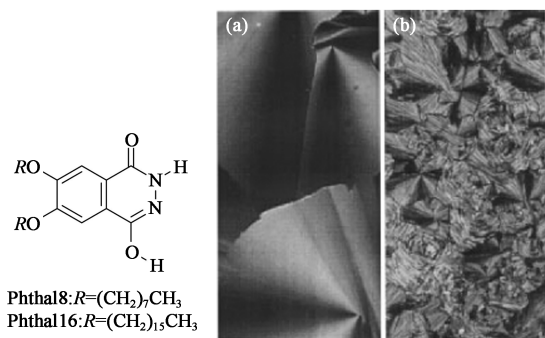


图 10 260 °C 时 Phthal8 的液晶织构图(a)和 200 °C 时 Phthal16 的液晶织构图(b)<sup>[31]</sup>

Fig.10 Optical texture of Phthal8 at 260 °C (a) and Phthal16 at 200 °C (b)<sup>[31]</sup>

结构如图 11 所示。POM 织构图表明,其在室温下呈现出稳定的柱状液晶相。利用 X 射线衍射确定了组装后的复合物结构,其柱状相截面均含有两个吡唑分子,且两者间存在氢键相互作用,所成平面平行排列形成柱状结构。

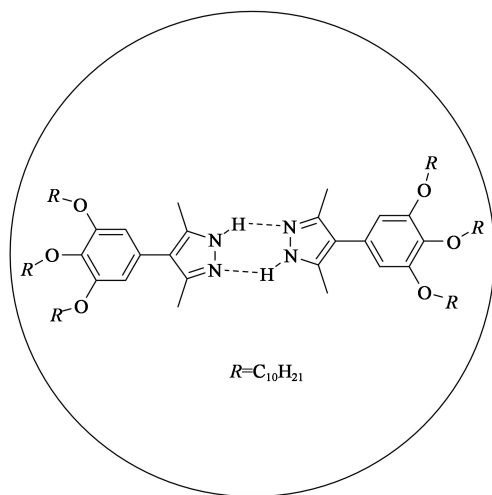


图 11 基于 3,5-二甲基-4-(三癸氧基苯基)吡唑的氢键超分子柱状液晶柱截面结构图<sup>[32]</sup>

Fig.11 Cross-sectional structure of hydrogen-bonded supramolecular liquid crystal column based on 3,5-dimethyl-(4-(tridecyloxyphenyl)) pyrazole<sup>[32]</sup>

Vinayakumara 等<sup>[33]</sup>报道了新型的楔形绕丹宁衍生物(RA3),如图 12 所示。RA3 通过分子氢键组装成盘状大环结构。DSC 测试结果表明 RA3 组装成的超分子具有液晶相,并且在 65 °C 时其 POM 织构图表明,形成的液晶具有六方柱状相,如图 13 所示。

Foster 等<sup>[34]</sup>研究了氢键对一系列二苯并吩噻羧酸衍生物及二苯并吩噻羧酸甲酯衍生物液晶性质的影响,如图 14 所示。由于氢键作用力的差异,二苯并吩噻羧酸衍生物以氢键组装成的超分子液晶,较二苯并吩噻羧酸甲酯衍生物组装成的超分子液晶具有更高的转变温度和更丰富的液晶相态,如前者可形成柱状六方相(Colh)、柱状四方相(Colr)和向列相(N)液晶,而后者仅形成柱状六方相液晶。此外,Lavigne 等<sup>[35]</sup>通过改变二苯并吩噻羧酸衍生物中酸基的位置,发现当羧酸基团处于刚性核顶部,比处于侧面时具备更多样的液晶相态;但对液晶相温度区间的大小未产生影响。

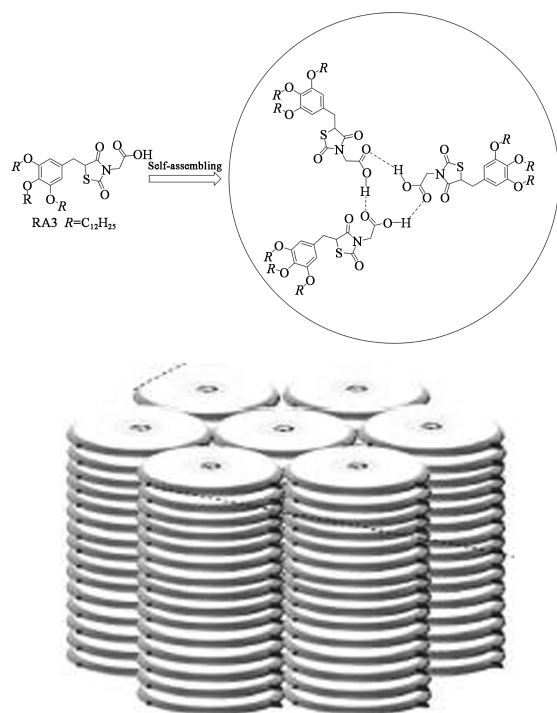
图 12 RA3 自组装成六方柱状相液晶<sup>[33]</sup>

Fig.12 RA3 self-assembled into a hexagonal columnar liquid crystal<sup>[33]</sup>

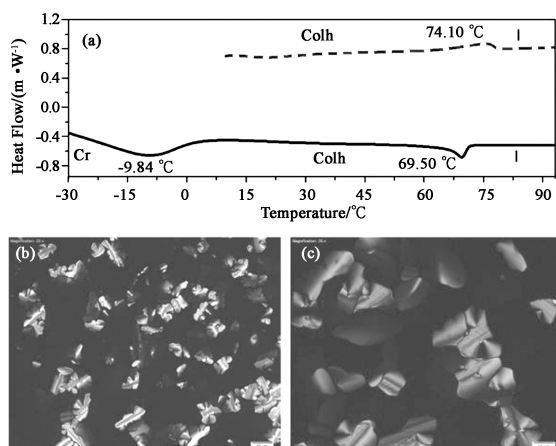


图 13 (a)RA3 的 DSC 测试结果(升降温速率 5 °C/min, 实线与虚线分别代表第二次升温过程以及第一次降温过程); RA3 的 POM 结构图(由各向同性的液体缓慢降温后呈现的双折射图); (b) 65 °C; (c) 25 °C<sup>[33]</sup>。

Fig.13 (a) DSC curves obtained for RA3 at a rate of 5 °C/min (solid and dashed traces represent second heating and first cooling traces, respectively); POM textures observed on slow cooling from its isotropic phase at a rate of 5 °C/min; (b) at 65 °C; (c) at 25 °C<sup>[33]</sup>。

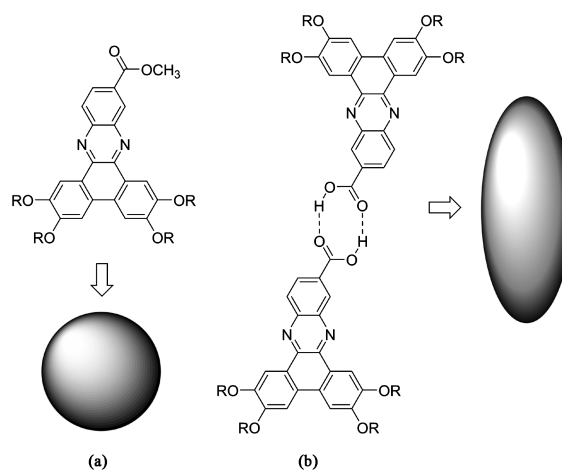


图 14 圆盘状的酯分子(a)组装成 Colh 相; 酸形成椭圆形二聚体(b)组装成 Colh, Colr 或 N 相<sup>[34]</sup>。

Fig.14 Disc-shaped esters (a) assembling into Colh phases; and the acids forming elliptical dimers (b) assembling into Colh, Colr or N phases<sup>[34]</sup>。

### 3.2 双组分氢键自组装超分子液晶

#### 3.2.1 双组分氢键自组装盘状超分子液晶

Feringán 等<sup>[36]</sup>通过不同的技术手段证实了三嗪与酸的复合物之间形成氢键。以 4-甲氧基

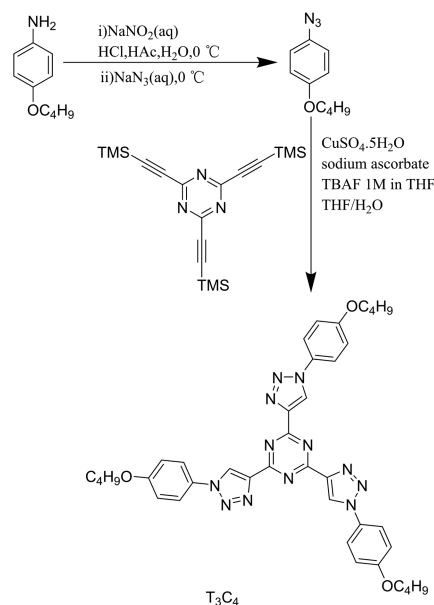


图 15 三(三唑基)三嗪衍生物核心( $T_3C_4$ )合成方法<sup>[36]</sup>

Fig.15 Synthesis the core of tri (triazolyl) triazine derivative ( $T_3C_4$ )<sup>[36]</sup>

苯胺为原料合成三(三唑)基三嗪衍生物  $T_3C_4$  的方法,如图 15 所示。三(三唑基)三嗪衍生物( $T_3C_4$ )<sup>[37-38]</sup>和 3 种不同的苯甲酸衍生物分子(A1, A2, A3)通过氢键组装,形成的新型超分子复合物如图 16 所示。当  $T_3C_4$  与苯甲酸衍生物分子(A1, A2, A3)以 1 : 3 的比例混合时,<sup>1</sup>H NMR 结果证明三(三唑基)三嗪核心的三唑环和苯甲酸衍生物之间存在氢键作用。3 种  $T_3C_4$ -苯甲酸复合物均形成柱状液晶相,其液晶织构图如图 17 所示。通过修饰单体分子的官能团可调整氢键组

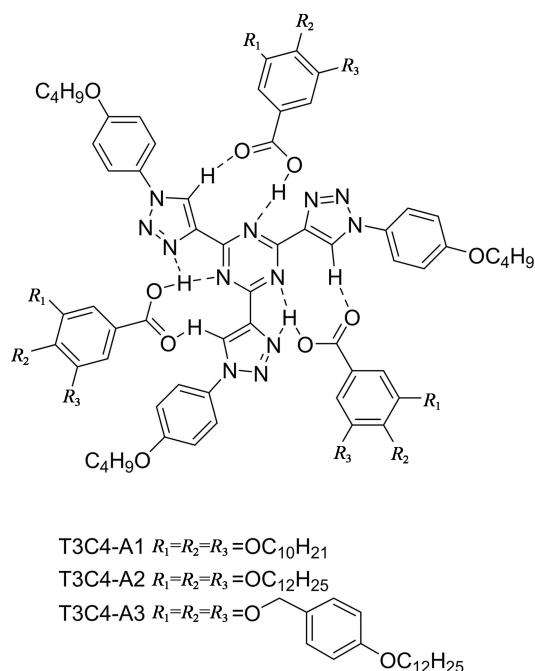


图 16 星形三(三唑基)三嗪与苯甲酸衍生物通过氢键组装的超分子液晶结构<sup>[36]</sup>

Fig.16 Liquid crystal structure of star tris (triazolyl) triazine and benzoic acid derivatives assembled by H-bond<sup>[36]</sup>

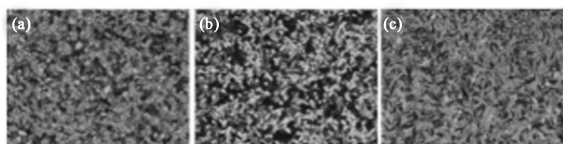


图 17 六方柱状相织构图。(a)  $T_3C_4$ -A1, 50 °C (冷却); (b)  $T_3C_4$ -A2, 45 °C (冷却); (c)  $T_3C_4$ -A3, 122 °C (冷却)<sup>[36]</sup>。

Fig.17 POM texture of Colh of  $T_3C_4$ -A1, 50 °C ((a), cooling),  $T_3C_4$ -A2, 45 °C ((b), cooling), and  $T_3C_4$ -A3, 122 °C ((c), cooling)<sup>[36]</sup>.

装超分子材料的性能<sup>[10,39-41]</sup>,例如通过改变单体分子的官能团,合成不同的氢键组装超分子复合物;且发现当苯甲酸苯环上侧链基团改变时, $T_3C_4$ -苯甲酸超分子液晶的液晶相温度与清亮点温度同时发生了变化。

Guo 等<sup>[42]</sup>设计并合成了三聚氰氨与苯甲酸、异喹啉二酮衍生物、琥珀酰亚胺和胸腺嘧啶衍生物等四类具有长烷基链的化合物形成的氢键组装结构,如图 18 所示。通过调节三聚氰氨与这些氢键互补单体化合物的摩尔比,或胸腺嘧啶或琥珀酰亚胺单元的官能团可以有效地获得各种柱状液晶相(如六方柱状,四方柱状和立方柱状相)。其中二酰亚胺单元是较优的三聚氰氨氢键互补官能团,单体分子中杂环的大小会显著影响三聚氰氨-亚胺二羰基单元复合物的氢键强度,如单体分子中杂环越大,与三聚氰氨间氢键作用越强。相比于五元环的琥珀酰亚胺衍生物,六元环的二酰亚胺杂环体系(即异喹啉二酮衍生物和胸腺嘧啶)与三聚氰氨通过氢键作用形成更稳定的氢键组装超分子液晶复合物。

Luggerj 等<sup>[4]</sup>报道了基于三(苯并咪唑基)苯(TBIB)和脂肪酸形成的氢键组装超分子,结构式如图 19 所示。文中将 TBIB 与脂肪酸以 1 : 3 比例混合,通过氢键作用形成氢键组装复合物,并探讨了脂肪酸链长变化对复合物液晶性能的影响。实验结果表明,当脂肪酸为十八烷酸时所形成的氢键复合物呈现出液晶性。当十八烷酸的不饱和和同系物中双键的数目从 0 增加至 3 时,所形成的氢键组装复合物的液晶相温度区间由 8 °C 增加至 91 °C。除了羧酸外,磺酸和膦酸等均可作为氢键给体。接近酸部分的脂肪链的支化不利于形成液晶相,这一点限制了可用脂肪酸的范围。TBIB 能够与多种脂肪酸形成液晶相,意味着 TBIB/脂肪酸组合的组装结构易于调节。例如, TBIB 与含甲基丙烯酸酯的脂肪酸通过氢键结合获得可聚合的液晶相,这提供了制备纳米多孔聚合物材料的方法。

Lee 等<sup>[5]</sup>通过 1,3,5-三(4-羟基苯基)苯和具有不同烷基链长的苯乙烯基吡啶衍生物之间的氢键作用,制备了新的超分子液晶,其结构如图 20 所示。当超分子盘状液晶的 3 个臂中引入弯曲结构后,当芳香核周围的烷基链中亚甲基数从 5 增加至 9 时,复合物液晶相从向列柱状相转变为盘

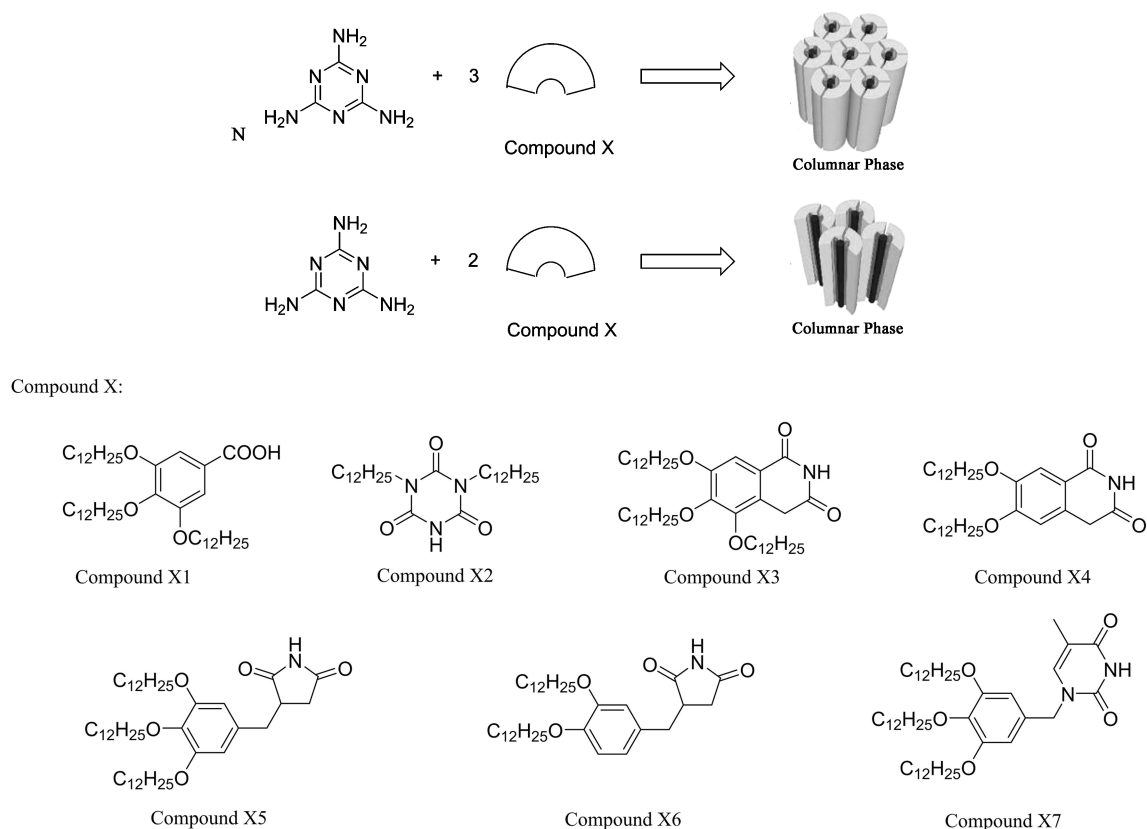


图 18 氢键组装的具有三聚氰胺核的超分子液晶和所用的氢键互补化合物的分子结构<sup>[42]</sup>

Fig.18 Schematic illustration of the hydrogen-bonding supramolecular LCs and the molecular structures of the counter parts<sup>[42]</sup>

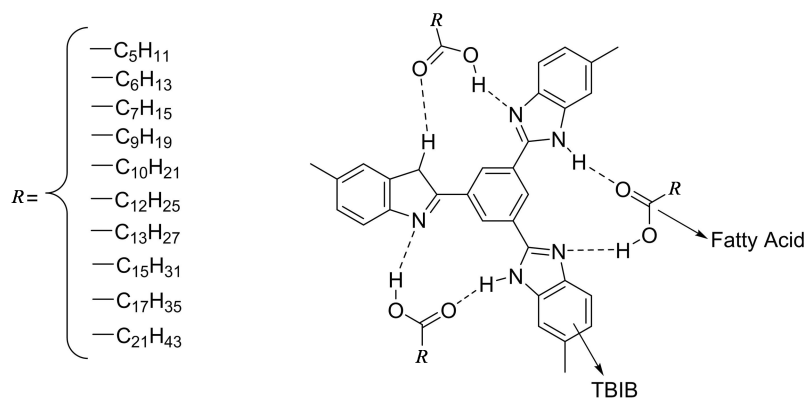


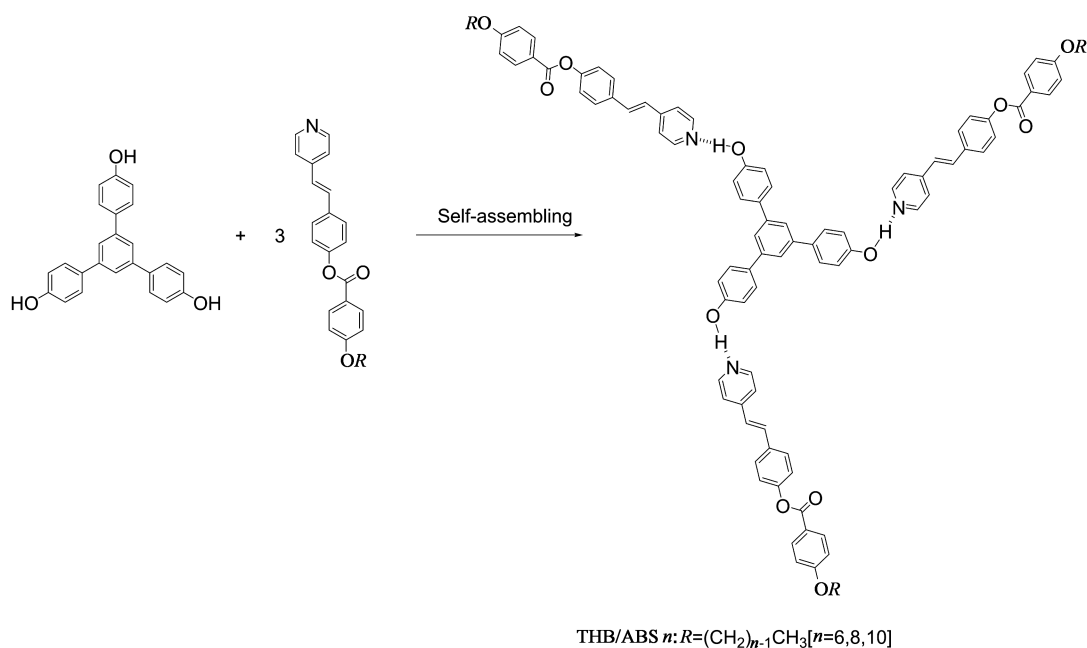
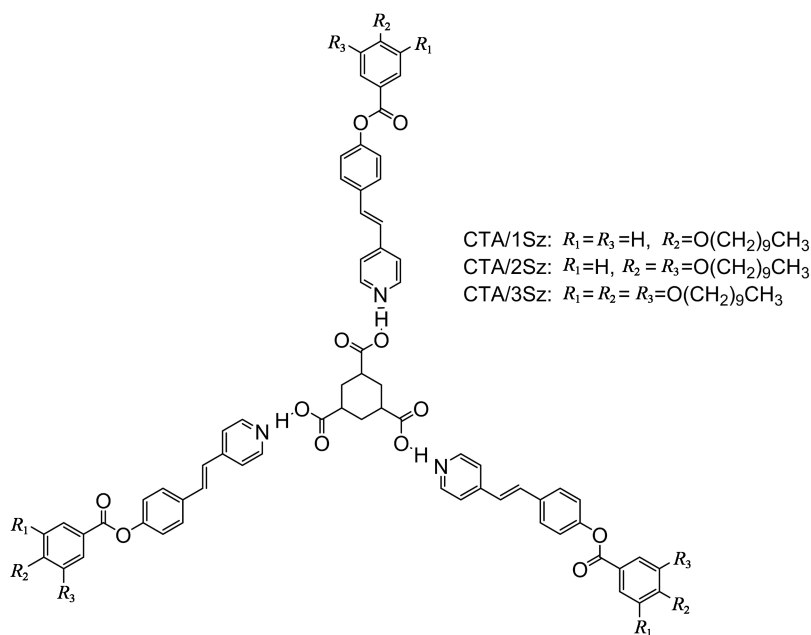
图 19 TBIB 与脂肪酸通过氢键组装的超分子液晶<sup>[4]</sup>

Fig.19 Hydrogen bonding supramolecular liquid crystal composed of TBIB and fatty acid<sup>[4]</sup>

状向列相,有助于制备盘状向列相液晶。此类超分子盘状液晶可用于电子导体、光伏器件及有机发光二极管等领域。

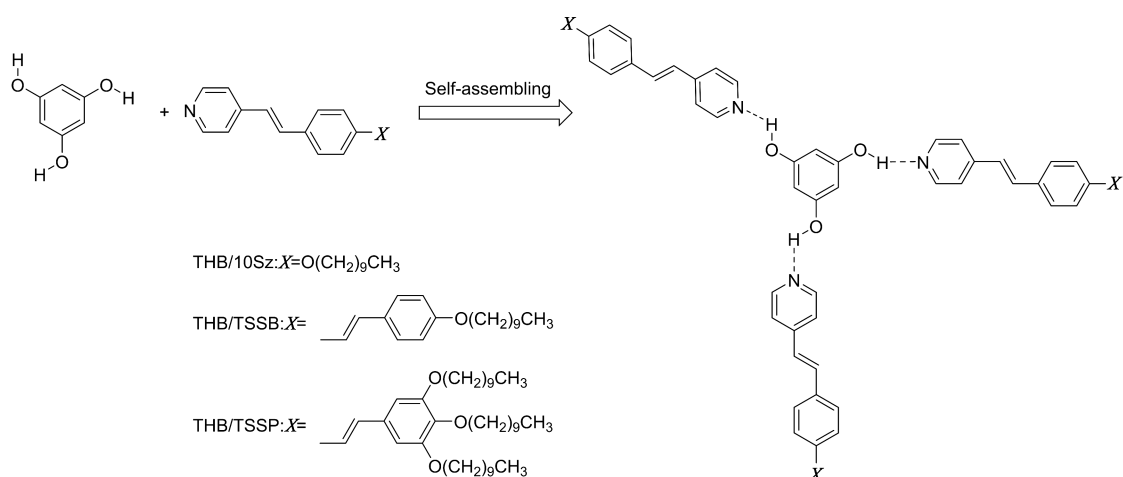
Lee 等<sup>[43]</sup>报道 1,3,5-环己基三甲酸分子与苯乙烯基吡啶衍生物通过氢键作用形成新型的盘

状液晶,其结构如图 21 所示。此类氢键自组装超分子液晶显示出四方柱状相和六方柱状相,并且液晶相受到 3 个侧链中烷基数目的影响。这类液晶材料有助于开发光电各向异性的电子材料<sup>[44-46]</sup>。

图 20 基于 1,3,5-三(4-羟基苯基)苯的超分子液晶<sup>[5]</sup>Fig.20 Supramolecular liquid crystal based on 1,3,5-tris (4-hydroxyphenyl) benzene<sup>[5]</sup>图 21 1,3,5-环己基三甲酸与苯乙烯基吡啶衍生物形成的氢键超分子<sup>[43]</sup>Fig.21 Hydrogen-bonded supramolecular structure based on 1,3,5-cyclohexyl tricarboxylic acid and styryl pyridine derivative<sup>[43]</sup>

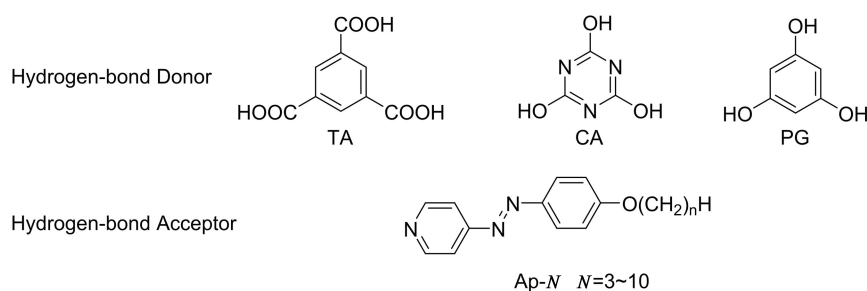
Lee 等<sup>[47]</sup>使用均苯三酚作为核心分子,与含有共轭基团的苯乙烯基吡啶衍生物通过氢键作用形成盘状液晶,结构如图 22 所示。研究结果显示

这类盘状液晶具有蓝色或绿色光致发光的性质,并呈现出柱状相。这有助于开发新型光致发光超分子液晶。

图 22 氢键组织的光致发光盘状液晶<sup>[47]</sup>Fig.22 Preparation of photoluminescent discotic liquid crystals by H-bonds<sup>[47]</sup>

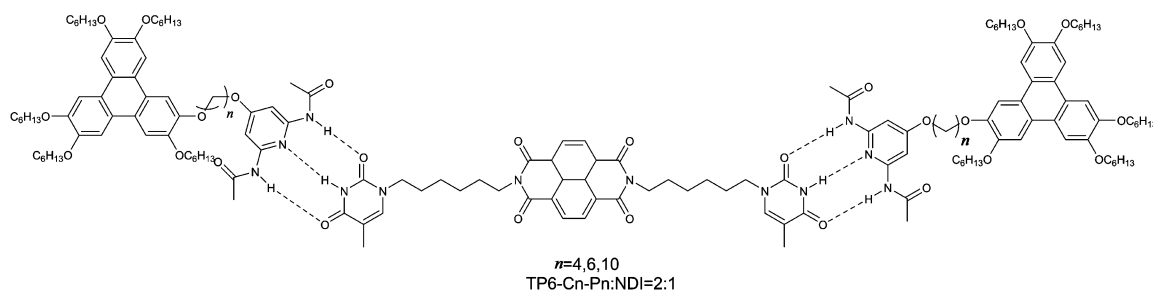
Pfletscher 等<sup>[48]</sup>报道偶氮基吡啶衍生物(Ap- $N$ ,  $N=3\sim 10$ )和氢键给体,如均苯三甲酸(TA)、均三嗪三醇(CA)和均苯三酚(PG)自组装成盘状超分子液晶,如图 23 所示。氢键自组装核心单元的细微差别导致其液晶性能的差异,其中均苯三

酚核心与烷氧基偶氮吡啶衍生物以摩尔比为1:3时混合形成的复合物,具备稳定的液晶向列相。文中通过模块化设计制备氢键超分子复合物,此类方法有利于合成新型自组装向列相液晶,并可应用于制备光电器件<sup>[41,49-54]</sup>。

图 23 可组装成液晶超分子的氢键给体(TA,CA 和 PG)与偶氮吡啶衍生物(Ap- $N$ ,  $N=3\sim 10$ )<sup>[48]</sup>Fig.23 Core units (TA, CA and PG) and the azopyridine derivatives (Ap- $N$ ,  $N=3\sim 10$ )<sup>[48]</sup>

Yao<sup>[55]</sup>制备了以萘(NDI)为氢键自组装核心,吡啶衍生物和胸腺嘧啶衍生物(Pn)作为氢键连接基团的超分子液晶(TP6-Cn-Pn: NDI=2:

1),如图 24 所示。并对其进行相应光电性能表征,期望此氢键组合体系为该领域的研究提供一个新的选择。

图 24 TP6-Cn-Pn: NDI=2:1 超分子液晶结构<sup>[55]</sup>Fig.24 Supramolecular liquid crystal structure of TP6-Cn-Pn: NDI=2:1<sup>[55]</sup>

### 3.2.2 双组分氢键自组装非盘状超分子液晶

Mitani 等<sup>[56]</sup>报道噁二唑衍生物作为自组装单体构建氢键组装的超分子液晶,其单体结构如图 25 所示。噁二唑衍生物与非挥发性 1-丁基-3-甲基咪唑鎓离子液体通过氢键组装成热稳定的、具有微相分离的柱状结构<sup>[10,57-59]</sup>。通过氢键将离子液体结合到纳米聚集的液晶结构中,将导致其

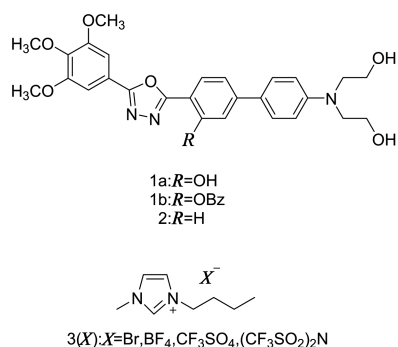


图 25 离子液体参与构筑超分子液晶<sup>[56]</sup>

Fig.25 Columnar supramolecular liquid crystal composed of ionic liquid<sup>[56]</sup>

发光颜色的变化。这种通过非共价超分子方法获得的可调谐发光液晶材料,为光电有机材料领域开辟了一条新的途径。

Saccone 等<sup>[60]</sup>报道了一种由偶氮酚和苯乙烯基吡啶衍生物分别作为氢键给体和受体组成的超分子体系,如图 26 所示。受偶氮酚光化学性质的影响,该体系具有快速的光诱导有序-无序跃迁,并随着光照射的停止,液晶态迅速恢复的性质。通过酚类分子中引入两个氟原子增加偶氮酚与苯乙烯基吡啶分子之间的氢键强度,使其通过氢键组装形成的超分子的液晶相比无氟偶氮酚类液晶的稳定性明显增强,且呈现出快速可逆的光致相变。

Uchida 等<sup>[61]</sup>报道了一类新颖的含有氢键或离子基团的树枝状液晶超分子材料,且树枝状分子的液晶属性取决于取代基数量和位置,如图 27 所示。文献中表明该咪唑鎓基超分子液晶可以作为结合离子分子的离子通道,这种氢键复合物可用于新型电池材料。

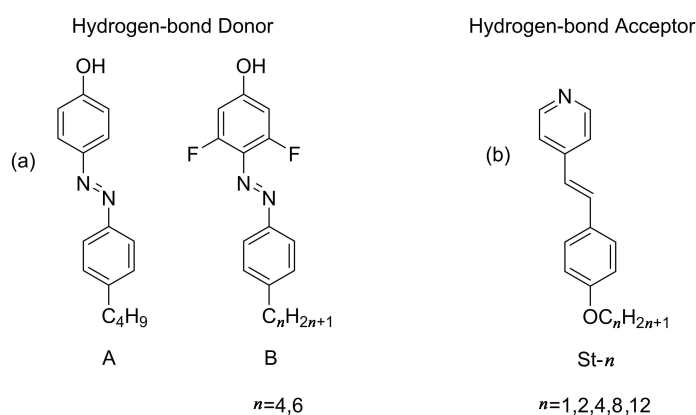
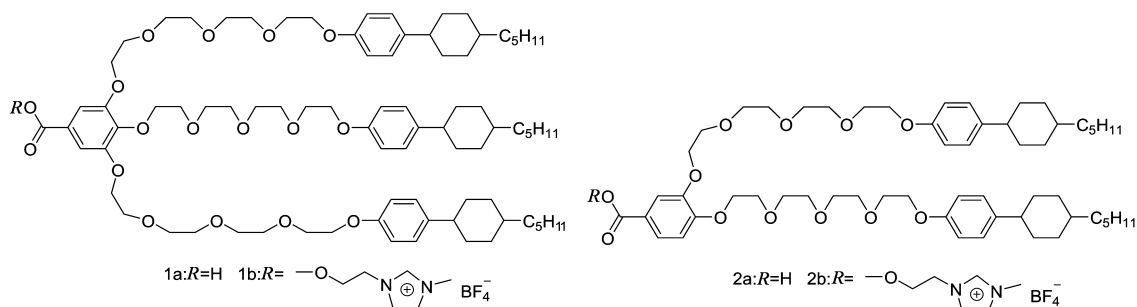
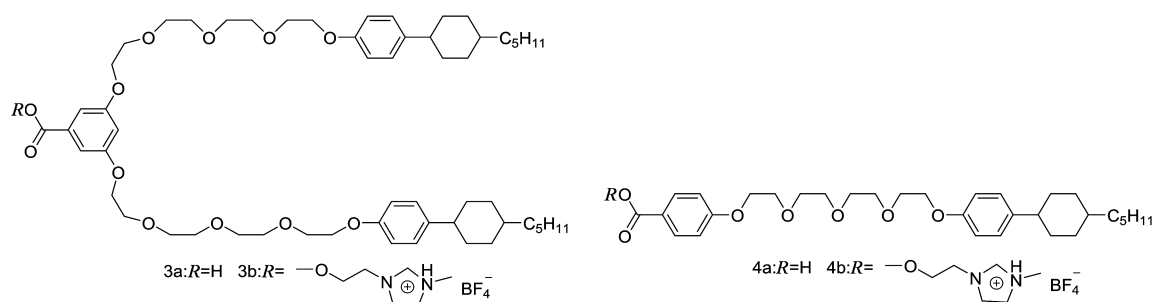


图 26 (a) 氢键供体偶氮酚化合物; (b) 氢键受体苯乙烯基吡啶化合物<sup>[60]</sup>。

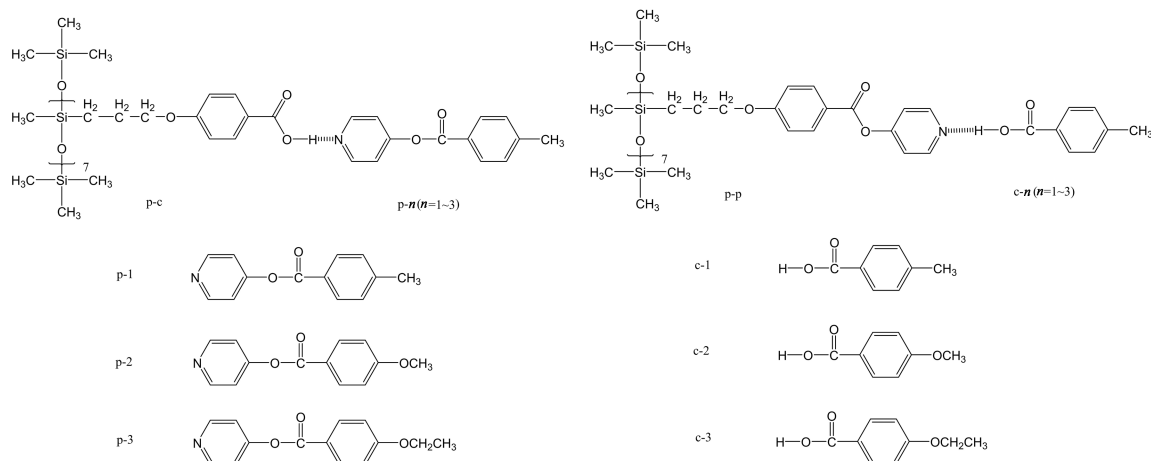
Fig.26 (a) Hydrogen bond donor azophenol derivatives; (b) Hydrogen bond acceptor 4-styrylpyridine derivatives<sup>[60]</sup>.



图 27 树枝状液晶单体分子结构<sup>[61]</sup>Fig.27 Molecular structures of dendron-shaped liquid crystal monomers<sup>[61]</sup>

Xu 等<sup>[6]</sup>通过将含有羧基的聚合物和含吡啶基的单体化合物组装,或将含有吡啶基的聚合物与羟基衍生物组装制备了两个系列含氢键侧链的液晶聚合物,单体化合物和液晶聚合物的

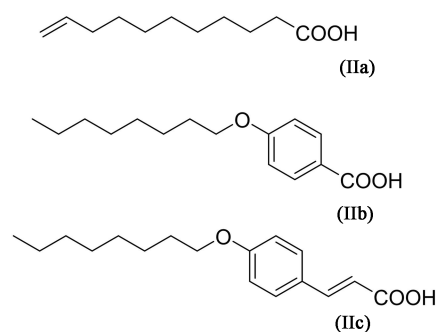
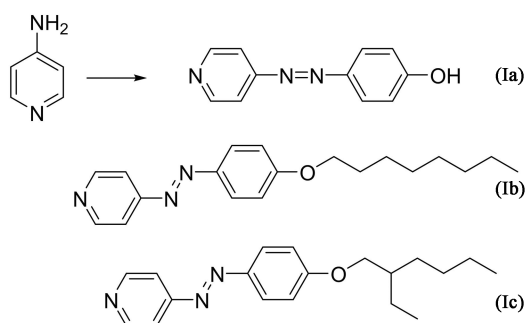
结构如图 28 所示。通过 FTIR、DSC、POM 和 XRD 揭示了氢键侧链液晶聚合物的液晶行为。文中报道当增加氢键给体或氢键受体中末端基团的长度,将导致液晶聚合物的熔点与清亮点

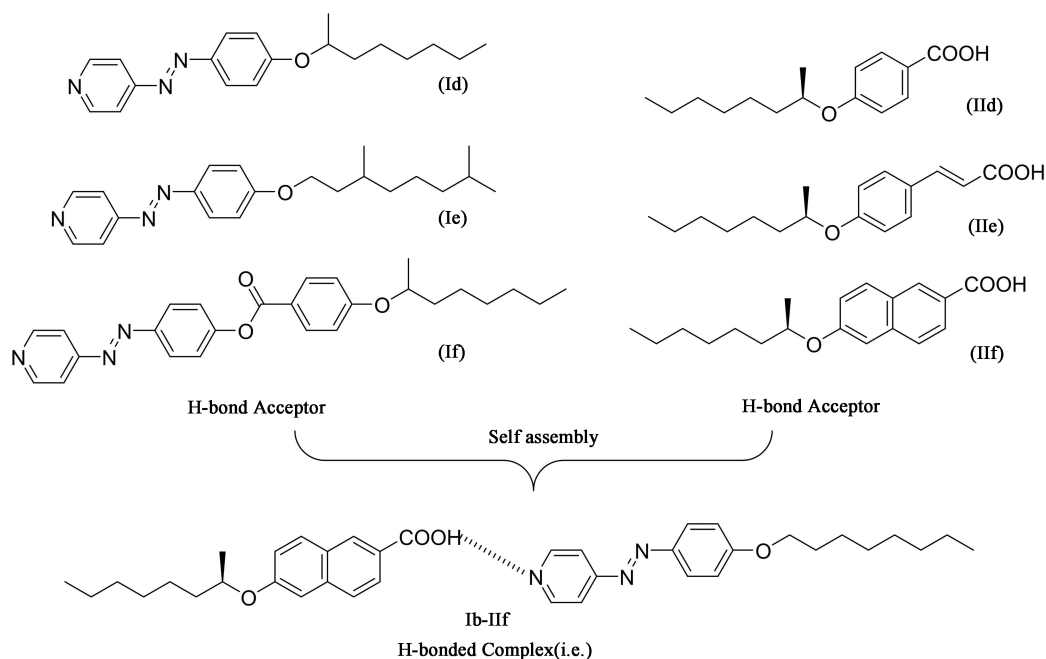
图 28 通过羧基和吡啶基之间氢键作用形成的侧链液晶聚合物<sup>[6]</sup>Fig.28 Hydrogen-bonded side chain liquid crystalline polymers containing carboxyl and pyridyl groups<sup>[6]</sup>

温度升高。

He 等<sup>[7]</sup>制备了 5 种新型吡啶基偶氮苯化合物 (Ia~If),以不同的羧酸作为氢键给体 (IIa~IIf),通过氢键连接形成二元化合物,其超分子结

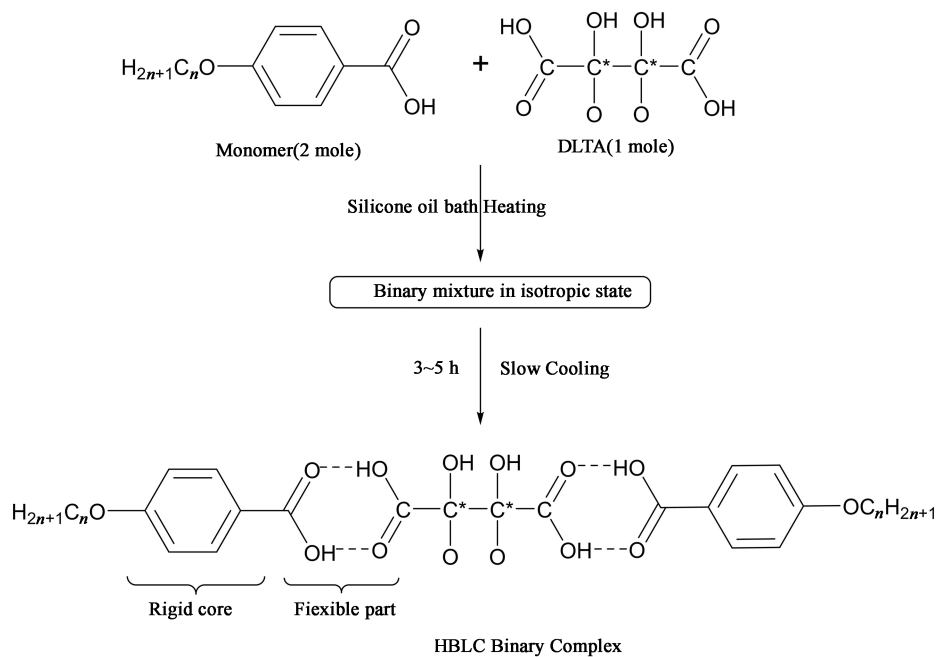
构如图 29 所示。用 FTIR 验证氢键的稳定性, DSC 和 POM 测试结果表明复合物清亮点随偶氮受体或酸给体刚性结构单元长度的增加而增加,但随着末端烷基链长度的增加而降低。



图 29 吡啶基偶氮苯和羧酸衍生物组装形成的液晶超分子<sup>[7]</sup>Fig.29 Liquid crystal supermolecules formed by pyridyl azobenzene and carboxyl acid derivative<sup>[7]</sup>

Mahalingama 等<sup>[8]</sup>通过右旋酒石酸 (DLTA)与烷氧基苯甲酸( $n$ BAO,  $n=7\sim 12$ )之间的氢键作用,制备了一系列新型超分子氢键液晶(HBLC),合成方法如图 30 所示。FTIR 表征了复合物中存在氢键,并利用 DSC

和 POM 对该系列中的单个复合物的液晶性能进行了细致的研究,发现此类氢键自组装超分子液晶具备多种相态性,且随着分子中烷氧基链长度增加,液晶向列相温度区间变窄而近晶相温度区间加宽。

图 30 由 DLTA 和  $n$ BAO( $n=7\sim 12$ )合成 HBLC 的方法<sup>[8]</sup>Fig.30 Synthesis of HBLC by coupling of DLTA and  $n$ BAO ( $n=7\sim 12$ )<sup>[8]</sup>

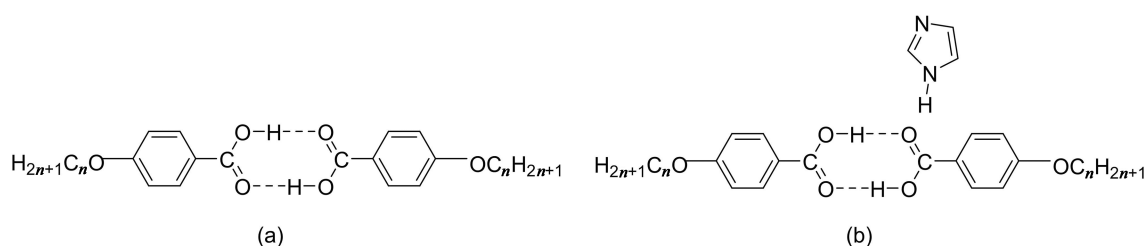


图 31 (a)氢键组装超分子 AOBA 的结构;(b)氢键组装超分子 AOBA-Im0.25 结构<sup>[3]</sup>。

Fig.31 Hydrogen bond assembled supramolecular structure of AOBA (a) and AOBA-Im0.25 (b)<sup>[3]</sup>

Liang 等<sup>[3]</sup>报道了咪唑(Im0.25)掺杂 4-烷氧基苯甲酸(AOBA)形成的分子间氢键超分子液晶,该超分子结构如图 31 所示。其较于未掺杂前质子电导率显著增加,从  $5.0 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  增至  $1.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Kim 等<sup>[9]</sup>报道了联噻吩基吡唑衍生物和含烷氧基侧链的苯甲酸衍生物通过氢键组装形成的超分子,结构如图 32 所示。文中使用 POM 和 XRD 测试后发现,自组装复合物中苯甲酸衍生物中两个烷氧基侧链  $R$  为辛氧基时易形成层状液晶相,而  $R$  均为辛氧基和十二烷氧基链时则形成倾斜的柱状液晶相。此种复合物可用于开发独特的柱状液晶纳米结构材料。

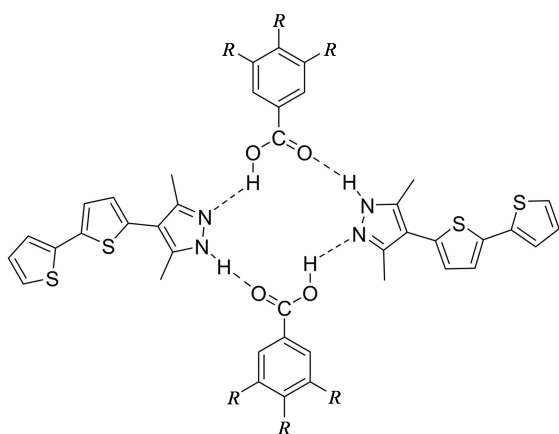


图 32 联噻吩基吡唑与苯甲酸经氢键作用组装超分子结构<sup>[9]</sup>

Fig.32 H bond assembled supramolecular structure composed of thiophene conjugated pyrazole and benzoic acid hydrogen<sup>[9]</sup>

Roohnikan 等<sup>[62]</sup>报道了使用纳米微粒(NPs)外侧链上的吡啶基团作为氢键受体,用苯甲酸衍生物作为氢键给体形成超分子结构,如图 33 所示。用氢键作用调节液晶与 NPs 的相互作用,促进了

液晶与 NP 的偶联,从而降低了 NP-NP 相互作用引起的聚集,这利于提高纳米分子的稳定性。

Mulder 等<sup>[63]</sup>报道了基于氢键二聚体的阳离子纳米多孔近晶液晶网络(LCN)的制备,该方法依赖于一种超分子复合物,该复合物由含有丙烯酸酯的吡啶衍生物与苯甲酸衍生物通过氢键连接

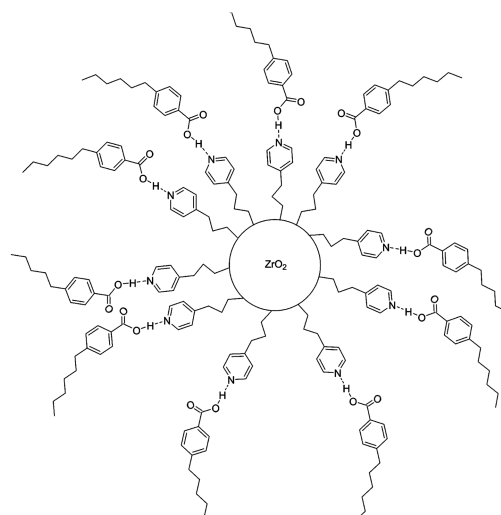


图 33 液晶(LC)与纳米微粒(NP)通过氢键组装形成的超分子结构<sup>[61]</sup>

Fig.33 Hydrogen bond assembled supramolecular structure by liquid crystal and nanoparticle compents<sup>[61]</sup>

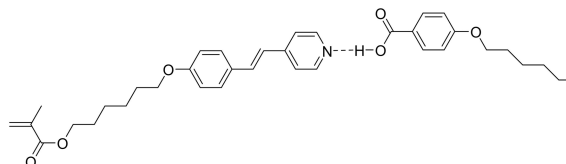


图 34 氢键组装吡啶基甲基丙烯酸酯和苯甲酸衍生物<sup>[63]</sup>

Fig.34 Hydrogen bond assembled pyridine methyl acrylate and benzoic acid derivatives<sup>[63]</sup>

而成,结构如图 34 所示。研究表明当加入交联剂后,可以通过光聚合固化形成近晶液晶相,而当使用 25%(质量分数)或更多的交联剂时,去除模板后依旧保持层状结构,产生纳米多孔 LCN。当  $\text{H}_3\text{PO}_4$  分子被固定在 LCN 的孔中之后,获得阳离子二维纳米多孔聚合物,具有高且各向异性的无水质子传导性。

## 4 前景展望

通过分子间氢键组装合成超分子体系的研究是一个充满活力的研究领域,这方面的研究工作不

仅具有重要理论研究价值同时也有巨大潜在的应用前景<sup>[41,49-61]</sup>,是设计新颖功能材料、分子器件的有效途径。本文概括了诸多利用氢键组装合成的超分子液晶的体系。通过相关的研究发现分子间氢键组装超分子液晶中,氢键对于其液晶性能与自组装结构有显著影响,分子间氢键可提高纳米材料的稳定性与电子传输性能,同时分子间氢键超分子为光致液晶材料的制备提供了新的思路。本课题组借鉴前人经验,制备了以苯并菲和萘为氢键自组装核心,吡啶衍生物和胸腺嘧啶衍生物作为氢键连接基团的超分子液晶,并对其相应光电性能进行研究<sup>[55]</sup>,相信该体系丰富了该领域的研究内容。

## 参 考 文 献:

- [1] HUGGINS M L. Hydrogen bridges in organic compounds [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1936, 1(5): 407-456.
- [2] BERNAL J D, MEGAW H D. The function of hydrogen in intermolecular forces [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1935, 151(873): 384-420.
- [3] LIANG T, WU Y, TAN S, *et al.* Enhancing proton conduction via doping of supramolecular liquid crystals (4-alkoxybenzoic acids) with imidazole [J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 637: 22-25.
- [4] LUGGERJ A M, SIJBESMA R P. Easily accessible thermotropic hydrogen-bonded columnar discotic liquid crystals from fatty acid - tris-benzimidazolyl benzene complexes [J]. *Chemistry Open*, 2016, 5(6): 580-585.
- [5] LEE J H. Supramolecular discotic nematic liquid crystals built through simple hydrogen bonding between 1,3,5-tris (4-hydroxyphenyl)benzene and stilbazole derivatives [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2016, 635(1): 133-138.
- [6] XU X Y, ZHANG B Y, WANG L X, *et al.* Effect of the site of hydrogen-bonding on the liquid crystalline behaviour of supramolecular complexes [J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36(12): 1365-1372.
- [7] HE W L, GU H, ZHAO P, *et al.* Synthesis and mesophase behaviour of branched azobenzene-based supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals [J]. *Liquid Crystal*, 2017, 44(3): 593-602.
- [8] MAHALINGAM T, VENKATACHALAM T, JAYAPRAKASAM R, *et al.* Structural and thermo-optic studies on linear double hydrogen bonded ferroelectric liquid crystal homologous series [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2016, 641(1): 10-24.
- [9] KIM H J, CHO S, PARK J S. Columnar liquid crystalline self-assembly of hydrogen-bonded rod - coil diblock complexes created from pyrazole/benzoic acid derivatives [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2015, 36(11): 2740-2745.
- [10] KATO T, MIZOSHITA N, KISHIMOTO K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(1): 38-68.
- [11] LIU M H, ZHANG L, WANG T Y. Supramolecular chirality in self-assembled systems [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(15): 7304-7397.
- [12] BISOYI H K, KUMAR S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 306-319.
- [13] 王冉,李向阳. BTAs 类成核剂 N,N',N''-三环己基-1,3,5-苯酰胺的合成研究[J]. 塑料助剂, 2018(1): 17-20, 31.  
WANG R, LI X Y. Study on the synthesis of BTAs nucleating agents 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid [J]. *Plastic Additives*, 2018(1): 17-20, 31. (in Chinese)
- [14] 李莉. 均苯三甲酰胺键联三卟啉对手性单醇的识别研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2016.

- LI L. Chiral recognition of monoalcohols by benzene tricarboxamide-linked trisporphyrinates [D]. Suzhou: Soochow University, 2016. (in Chinese)
- [15] 张跃飞, 周培章, 杨鑫, 等. 脂肪族 C4 取代 1,3,5-苯三甲酰胺的合成及对聚丙烯结晶熔融行为的影响[J]. 塑料工业, 2017, 45(5): 120-123, 77.
- ZHANG Y F, ZHOU P Z, YANG X, *et al.* Synthesis of aliphatic C4 substituted 1,3,5-benzenetricisamides and effects on crystallization and melting behaviors of polypropylene [J]. *China Plastics Industry*, 2017, 45(5): 120-123, 77. (in Chinese)
- [16] INVERNIZZI C, DALVIT C, STOECKLI - EVANS H, *et al.* Synthesis and NMR spectroscopic study of the self-aggregation of 2-substituted benzene-1,3,5-tricarboxamides [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2015, 2015(23): 5115-5127.
- [17] FAGNANI D E, MEESE JR M J, ABOUD K A, *et al.* Homochiral [2.2]paracyclophane self-assembly promoted by transannular hydrogen bonding [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(36): 10726-10731.
- [18] DESMARCHELIER A, ALVARENGA B G, CAUMES X, *et al.* Tuning the nature and stability of self-assemblies formed by ester benzene 1,3,5-tricarboxamides; the crucial role played by the substituents [J]. *Soft Matter*, 2016, 12(37): 7824-7838.
- [19] MOLLA R M, GHOSH S. Structural variations on self-assembly and macroscopic properties of 1,4,5,8-naphthalene-diimide chromophores [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(1): 95-105.
- [20] SOBERATS B, HECHT M, WÜRTHNER F. Diketopyrrolopyrrole columnar liquid-crystalline assembly directed by quadruple hydrogen bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(36): 10771-10774.
- [21] HECHT M, SOBERATS B, ZHU J, *et al.* Anisotropic microfibrils of a liquid-crystalline diketopyrrolopyrrole by self-assembly-assisted electrospinning [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(1): 169-174.
- [22] GRZYBOWSKI M, GRYKO D T. Diketopyrrolopyrroles: synthesis, reactivity, and optical properties [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(3): 280-320.
- [23] STOLTE M, SURARU S L, DIEMER P, *et al.* Diketopyrrolopyrrole organic thin-film transistors: impact of alkyl substituents and tolerance of ethylhexyl stereoisomers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(41): 7415-7422.
- [24] GŁOWACKI E D, COSKUN H, BLOOD-FORSYTHE M A, *et al.* Hydrogen-bonded diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments as organic semiconductors [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(12): 3521-3528.
- [25] LI W W, HENDRIKS K H, WIENK M M, *et al.* Diketopyrrolopyrrole polymers for organic solar cells [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 78-85.
- [26] PICKAERT G, DOUCE L, ZIESSEL R, *et al.* Mesomorphic phenanthroline derivatives: novel architectures based on hydrogen bonding [J]. *Chemical Communications*, 2002(15): 1584-1585.
- [27] WANG K, BOHRA H, GONÇALVES R A, *et al.* Multiscale self-assembly of a phenyl-flanked diketopyrrolopyrrole derivative: a solution-processable building block for  $\pi$ -conjugated supramolecular polymers [J]. *Langmuir*, 2019, 35(16): 5626-5634.
- [28] KAAFARANI B R. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3): 378-396.
- [29] FLEISCHMANN E K, ZENTEL R. Liquid-crystalline ordering as a concept in materials science: from semiconductors to stimuli-responsive devices [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(34): 8810-8827.
- [30] WÖHRLE T, WURZBACH I, KIRRES J, *et al.* Discotic liquid crystals [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(3): 1139-1241.
- [31] SUÁREZ M, LEHN J M, ZIMMERMAN S C, *et al.* Supramolecular liquid crystals. Self-assembly of a trimeric supramolecular disk and its self-organization into a columnar discotic mesophase [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(37): 9526-9532.
- [32] BLANCO H, IGUARBE V, BARBERÁ J, *et al.* Supramolecular columnar liquid crystals with tapered-shape simple pyrazoles obtained by efficient Henry/Michael reactions [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2016, 22(14):

- 4924-4930.
- [33] VINAYAKUMARA D R, KUMAR S, ADHIKARI A V. Supramolecular columnar self-assembly of wedge-shaped rhodanine based dyes: synthesis and optoelectronic properties [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 274: 215-222.
- [34] FOSTER E J, LAVIGUEUR C, KE Y C, *et al.* Self-assembly of hydrogen-bonded molecules: discotic and elliptical mesogens [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(37): 4062-4068.
- [35] LAVIGUEUR C, FOSTER E J, WILLIAMS V E. Self-assembly of discotic mesogens in solution and in liquid crystalline phases: effects of substituent position and hydrogen bonding [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(35): 11791-11800.
- [36] FERINGÁN B, ROMERO P, SERRANO J L, *et al.* Supramolecular columnar liquid crystals formed by hydrogen bonding between a clicked star-shaped *s*-triazine and benzoic acids [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2015, 21(24): 8859-8866.
- [37] JURÍČEK M, KOUWER P H J, ROWAN A E. Triazole: a unique building block for the construction of functional materials [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(31): 8740-8749.
- [38] SCHULZE B, SCHUBERT U S. Beyond click chemistry-supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(8): 2522-2571.
- [39] KATO T, YASUDA T, KAMIKAWA Y, *et al.* Self-assembly of functional columnar liquid crystals [J]. *Chemical Communications*, 2009(7): 729-739.
- [40] TSCHIRSKE C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(34): 8828-8878.
- [41] GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ D, SCHENNING A P H J. Hydrogen-bonded supramolecular  $\pi$ -functional materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3): 310-325.
- [42] GUO X L, LIU Y H, WANG L, *et al.* Hydrogen-bonding induced melamine-core supramolecular discotic liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(35): 9165-9173.
- [43] LEE S J, JHO J Y, LEE J H. Supramolecular discotic columnar liquid crystals built through single hydrogen bonding between carboxylic acid and pyridine moieties [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2015, 621(1): 169-174.
- [44] LEE S J, YOU M K, LEE S W, *et al.* Star-shaped supramolecular liquid crystals formed by hydrogen bonding between phloroglucinol and stilbazole derivatives with different molecular shapes [J]. *Liquid Crystals*, 2011, 38(10): 1289-1299.
- [45] LEE J H, JANG I, HWANG S H, *et al.* Self-assembled discotic nematic liquid crystals formed by simple hydrogen bonding between phenol and pyridine moieties [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(8): 973-981.
- [46] LEE S J, LEE J, LEE S W, *et al.* Photoluminescent supramolecular liquid crystals formed by hydrogen bonding of non-mesogenic donor and acceptors [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(2): 767-774.
- [47] LEE J W, LEE S J, JHO J Y, *et al.* Preparation and photoluminescent properties of hydrogen-bonded discotic liquid crystals [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2015, 621(1): 70-75.
- [48] PFLETSCHER M, HÖLSCHER S, WÖLPER C, *et al.* Structure-property relationships in hydrogen-bonded liquid crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(19): 8462-8471.
- [49] GIESE M, KRAPPITZ T, DONG R Y, *et al.* Tuning the photonic properties of chiral nematic mesoporous organosilica with hydrogen-bonded liquid-crystalline assemblies [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(7): 1537-1545.
- [50] DONG R J, ZHOU Y F, HUANG X H, *et al.* Functional supramolecular polymers for biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(3): 498-526.
- [51] YANG Y, URBAN M W. Self-healing polymeric materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17): 7446-7467.
- [52] LIU K, KANG Y T, WANG Z Q, *et al.* 25th anniversary article: reversible and adaptive functional supramolecu-

- lar materials; "noncovalent interaction" matters [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(39): 5530-5548.
- [53] YAN X Z, WANG F, ZHENG B, *et al.* Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 6042-6065.
- [54] KIHARA H, KATO T, URYU T, *et al.* Supramolecular liquid-crystalline networks built by self-assembly of multifunctional hydrogen-bonding molecules [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(4): 961-968.
- [55] 姚威. 含分子间氢键的超分子的合成及液晶性质研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2018.
- YAO W. Investigation on synthesis and properties of supermolecules with intermolecular hydrogen bonds [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2018. (in Chinese)
- [56] MITANI M, YOSHIO M, KATO T. Tuning of luminescence color of  $\pi$ -conjugated liquid crystals through co-assembly with ionic liquids [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(38): 9972-9978.
- [57] GOODBY J W, COLLINGS P J, KATO T, *et al.* *Handbook of Liquid Crystals* [M]. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, 2014.
- [58] GOODBY J W, SAEZ I M, COWLING S J, *et al.* Transmission and amplification of information and properties in nanostructured liquid crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(15): 2754-2787.
- [59] LV C, TAKEDA T, HOSHINO N, *et al.* Tubular and lamellar hydrogen-bonding molecular assemblies of isophthalic acid derivatives bearing a  $-\text{CONHC}_n\text{H}_{2n+1}$  chain [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(39): 22250-22258.
- [60] SACCONI M, KUNTZE K, AHMED Z, *et al.* *ortho*-Fluorination of azophenols increases the mesophase stability of photoresponsive hydrogen-bonded liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(37): 9958-9963.
- [61] UCHIDA J, KATO T. Liquid-crystalline fork-like dendrons [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(12/13): 1816-1829.
- [62] ROOHNKAN M, LINDNER-D' ADDARIO M, TOADER V, *et al.* Mechanochemical nanoparticle functionalization for liquid crystal nanocomposites based on COOH-pyridine heterosynthons [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(7): 1789-1796.
- [63] MULDER D J, LIANG T, XU Y F, *et al.* Proton conductive cationic nanoporous polymers based on smectic liquid crystal hydrogen-bonded heterodimers [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(18): 5018-5024.

#### 作者简介:



孔翔飞(1975—),男,河南南阳人,副教授,硕士生导师,2011 年于北京交通大学获得博士学位,主要从事液晶材料的合成和应用,特别是在苯并菲类盘状液晶的合成及应用在有机发光和光伏领域,积累了丰富的经验;还从事具有美容等效果的先导化合物的合成与应用研究。E-mail: xiangfei.kong@glut.edu.cn



王桂霞(1976—),女,河北沧州人,副教授,硕士生导师,2010 年于中国科学院理化技术研究所获得博士学位,主要从事有机功能材料和水溶性高分子材料的合成和应用方面的研究。E-mail: 2010033@glut.edu.cn



梁金禄(1978—),男,广西桂平人,高级工程师,硕士生导师,2011 于中国民航大学获得硕士学位,主要从事石油与天然气工程、油气储运工程、油气管道及化工管道安全方面的研究。E-mail: ljinlu@163.com