

文章编号: 1006-3080(2025)04-0437-09

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20250402001

内源手性二芳基乙烯光调控手性液晶

牛雪倩, 李萌祺, 朱为宏

(华东理工大学化学与分子工程学院, 精细化工研究所, 上海 200237)

摘要:胆甾相液晶通常由手性分子加入非手性液晶自组装形成, 因具有快速响应及选择性反射特性在光学领域具有重要应用, 但目前仍缺乏具有双稳态及大螺旋扭曲力的内源手性光敏分子。本文引入具有优异热稳定性的内源手性光开关二芳基乙烯构建液晶调控体系。首先, 基于位阻型二芳基乙烯桥合成了侧链连接苯甲醛的内源手性光开关 *ap*-BPA, 并研究其对液晶的调控性能, 结果表明, *o*-BPA 的螺旋扭曲力为 $155.43 \mu\text{m}^{-1}$, 变化值为 $94.72 \mu\text{m}^{-1}$, 其对液晶反射带调控范围高达 530 nm。最后, 通过对 *ap*-BPA 液晶体系进行光写入图案, 实现了日常防伪以及光学衍射应用。

关键词:光致变色; 内源手性; 二芳基乙烯; 胆甾相液晶; 螺旋扭曲力

中图分类号: O069

文献标志码: A

液晶 (Liquid Crystal, LC) 作为一种软物质超结构材料, 因具有优异的外部刺激响应性和动态可调节性能, 在成像、防伪和显示器等多个领域得到了广泛应用^[1-4]。其中, 胆甾相液晶 (Cholesteric Liquid Crystal, CLC) 因具有自组装的周期性螺旋超结构和选择性光反射特性而成为重点研究对象^[5]。根据 Bragg 定律^[6] ($\lambda = nP$, P 为螺距, n 为液晶的折射率), 可以得出在液晶基体确定的条件下 (即 n 保持不变), 反射光的中心波长与螺距成正比关系。该螺旋结构的变化可通过外界刺激来调节, 这些刺激包括温度^[7-9]、光照^[10-11]、湿度^[12-13] 和电场^[14-15] 等。与其他类型的刺激相比, 光在远程、时间、局部和空间操控方面具有无可比拟的优势, 并且可应用在多个领域^[16-17], 因此, 光响应 CLC 受到了广泛的关注。在非手性向列相液晶中掺杂光致变色手性分子^[18] 能够自发组织成螺旋超结构, 进而实现液晶性能的光调控。然而, 传统的有机光致变色分子 (如偶氮苯^[19-20]、螺吡喃^[21]) 常面临着热稳定不足的缺陷, 即双稳态难以维持。鉴于此, 科研人员将具有优异热稳定性的二芳基乙烯^[22]

作为新型光开关材料应用于液晶体系, 但是传统二芳基乙烯因为开环态的一对手性异构体会快速转化, 所以闭环后容易形成外消旋体^[23]。为了在光环化时诱导手性, 必须引入外源手性, 使得这些开关能够作为手性光响应液晶的有效客体, 但外接手性基团会导致形成一对非对映异构体^[24], 与闭环体的手性中心相互干扰, 通常会诱导出多个螺旋结构域并使得液晶的取向出现无序现象, 进而降低了光学效率。内源手性二芳基乙烯不需要外接手性基团, 其手性碳在己三烯的反应位点上, 当开环体光异构化转变为闭环体时, 分子从轴手性变为中心手性, 可解决上述手性干扰所导致的问题。在光调控下这类分子手性有较大的变化, 与外源手性相比性能有明显提升, 应用范围也更大。2011年, 本课题组研发一种基于苯并二噻二唑烯桥的新型内源手性二芳基乙烯化合物 (BBTE)^[25]。因苯并二噻二唑的芳香性较弱, 使得 BBTE 闭环体具有优异的热力学稳定性; 另外, 通过引入大体积的苯并噻吩侧链基团使分子产生位阻效应, 成功阻断了光惰性平行体 (*p*-) 与光活性反平行

收稿日期: 2025-04-02

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (22338006)

作者简介: 牛雪倩 (1999—), 女, 河南人, 硕士生, 主要研究方向为光致变色。E-mail: 13781969101@163.com

通信联系人: 朱为宏, E-mail: whzhu@ecust.edu.cn

引用本文: 牛雪倩, 李萌祺, 朱为宏. 内源手性二芳基乙烯光调控手性液晶 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(4): 437-445.

Citation: NIU Xueqian, LI Mengqi, ZHU Weihong. Photo-Regulation on Chiral Liquid Crystal by Intrinsic Chiral Diarylethene[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(4): 437-445.

体 (*ap*-) 的快速转换, 进一步实现两种构象的分离。此外, 该体系还能够有效抑制开环手性异构体之间的消旋过程, 进而成功分离对应的手性对映异构体^[26-27]。本课题组将 BBTE 掺杂到商用液晶 TEB300 中, 发现 BBTE 的螺旋扭曲力变化值为 $24.11 \mu\text{m}^{-1}$, 反射波长调控达到 220 nm ^[28]。之后以 BBTE 为骨架设计了两个内源手性二芳基乙烯光开关, 增大了分子螺旋扭曲力 (HTP), 实现了液晶可控、可选择和可提取的多个稳定反射状态, 并建立了一种多重防伪技术^[29]。进一步地, 在此液晶体系中引入独特的宽带吸收光调制器构建多自由度光调控液晶体系, 并获得不对称因子 (g_{lum}) 为 1.88 的圆偏振光^[30]。

综上, 本文以 BBTE 为骨架, 在其侧链连接一个苯甲醛, 合成了一个内源手性光敏分子 *ap*-BPA (结构式见图 1), 研究其对液晶的光调控性能。首先, 系统地研究了 *ap*-BPA 光致变色性能, 然后将其掺杂至液晶中构筑光响应手性液晶体系。该体系可通过紫外光和可见光可逆地改变螺旋结构的螺距, 从而对液晶体系的反射色及反射波长进行调控。最后, 将 *ap*-BPA 液晶体系使用光写入图案, 进行光学防伪及衍射应用。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

1-溴-4-(二甲氧基甲基)苯: $w = 99\%$, 购自毕得医药公司; 正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$, 2.5 mol/L) 的正己烷溶液, 硼酸三甲酯 ($\text{B}(\text{OMe})_3$): $w = 99\%$, 均购自百灵威医药公司; 四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$): $w = 99\%$, 购自阿达玛斯试剂有限公司; 二氯甲烷 (DCM): $w = 99\%$, 四氢呋喃 (THF): $w = 99\%$, 无水碳酸钾: $w = 99\%$, 均购自泰坦科技有限公司。以上试剂均无需进一步处理, 直接使用。

1.2 测试与表征

核磁共振氢/碳谱仪 (德国 Bruker 公司, Bruker Avance 400 型); 298 K 条件下, 氘代氯仿 (CDCl_3) 作为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS, 摩尔分数为 0.03%) 作为内标进行测试。高分辨质谱仪 (美国 Waters 公司, LCT Premier XE 型); 使用色谱级乙腈溶液进行测试。紫外-可见光吸收光谱仪 (美国 Agilent 公司, Agilent Cary 60 型), 荧光光谱仪 (日本 Horiba 公司, Fluoromax 4 spectromete 型); 光反应使用 Hg/Xe 灯 (Hamamatsu, LC8 Light ingcure, 200 W) 作为光源, 测试溶液为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的四氢呋喃溶液。圆二色光谱仪 (日本 Jasco 公司, J-819 spectropolarimeter 型); 测试溶液为 $3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的四氢呋喃溶液。偏振光学显微镜 (日本 Nikon 公司, Nikon LVPOL 100 型); 光照射液晶盒, 电感耦合 CCD 接收图像, 测试结构。显微镜光谱仪 (荷兰 Avantes 公司, Avantes Avaspec-ULS2048 型); 将摩尔分数为 4.02% 的 *ap*-BPA 加入到商用液晶 E7 中测试反射光谱。

1.3 化合物 *ap*-BPA 的合成

1.3.1 化合物 *ap*-BPA 的设计思路和合成路线

(1) 设计思路。以位阻型 BBTE 作为光响应中心, 同时作为手性变化来源; 侧链连接苯甲醛增加位阻, 提高分子的螺旋扭曲力。

(2) 具体合成路线。通过 Suzuki 偶联反应将位阻型 BBTE 母体与侧链二甲氧基甲基苯连接, 之后脱保护得到目标产物 *ap*-BPA, 具体合成路线见图 1。

1.3.2 中间体 A2 的合成 取 100 mL 三口瓶经干燥及氮气置换处理后依次加入化合物 A1 (919.1 mg , 4.0 mmol) 和超干溶剂 THF (30 mL), 在氮气气氛下将混合体系转移至 $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 的制冷机中搅拌, 使 A1 充分溶解并使体系降温至预设值。之后缓慢逐滴加入 2.5 mol/L 正丁基锂的正己烷溶液 (1.76 mL , 4.4 mmol), 在低温下持续搅拌 45 min , 接着加入硼酸三甲酯 (0.67 mL ,

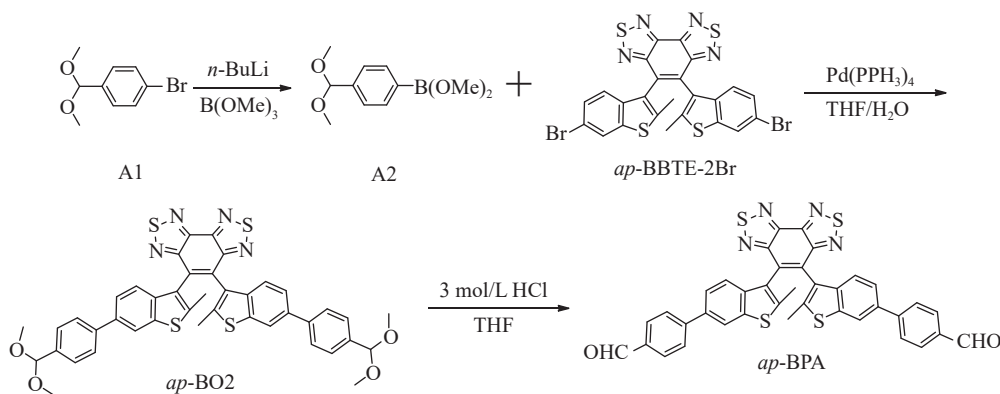


图 1 *ap*-BPA 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of *ap*-BPA

6.0 mmol), 在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 2 h, 最后将反应体系升温至室温并反应 12 h, 得到含 A2 的四氢呋喃溶液。该反应产物无需分离提纯, 可直接作为原料进行后续合成反应。

1.3.3 中间体 *ap*-BO2 的合成 将 *ap*-BBTE-2Br (322.1 mg, 0.5 mmol)、THF (30 mL) 加入到 200 mL 的三口瓶中, 搅拌至 *ap*-BBTE-2Br 完全溶解后加入浓度为 2.5 mol/L 的碳酸钾溶液 (20 mL) 以及催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (51.7 mg, 0.04 mmol), 氮气保护, 最后加入 A2 的 THF 溶液。将反应体系升温至 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并回流反应 12 h。反应结束后旋除溶剂, 加入少量 DCM 溶解, 分液, 再使用 DCM 进行萃取 (50 mL \times 3)。对有机相进行干燥处理, 旋除 DCM, 最后混合物通过柱层析分离纯化(采用体积比为 4 : 1 的石油醚和乙酸乙酯混合溶液作为流动相), 得到 247.9 mg 粉末状黄色固体 *ap*-BO2, 产率为 63.1%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.98 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.37 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.19 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H), 7.46 (d, $J = 1.6\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H), 7.48 (d, 2H, $J = 1.6\text{ Hz}$, benzothiophene-H), 7.52 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 4H, phenyl-H), 7.65 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H, phenyl-H), 7.98 (d, $J = 0.8\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 156.88, 147.70, 141.17, 140.96, 138.81, 138.75, 137.05, 136.70, 131.44, 127.21, 127.06, 126.48, 123.63, 122.75, 120.55, 102.99, 52.75, 15.96。HRMS-ESI (m/z): $[\text{M} + \text{Na}]^+$ Calcd. for ($\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_4\text{Na}$), 809.1355; found: 809.1352。

1.3.4 目标化合物 *ap*-BPA 的合成 将 *ap*-BO2 (255.9 mg, 0.3 mmol) 和 THF (30 mL) 加入到 100 mL 单口瓶内搅拌至 *ap*-BO2 完全溶解, 之后加入 10 mL、浓度为 3 mol/L 的盐酸溶液, 室温下反应 12 h。反应结束后旋除溶剂 THF, 之后滴加饱和碳酸氢钠水溶液, 将反应体系的 pH 调节至中性。使用 DCM 萃取 (50 mL \times 3), 收集有机相后使用无水硫酸钠进行除水, 旋除 DCM 后使用二氯甲烷和正己烷重结晶得

到 200.9 mg 粉状黄色固体, 产率 96.5%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 2.02 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.24 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene H), 7.52 (dd, $J_1 = 1.6\text{ Hz}$, $J_2 = 8.4\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H), 7.81 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 7.97 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 8.04 (d, $J = 1.2\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H), 10.06 (s, 2H, $-\text{CHO}$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 191.87, 156.77, 147.73, 146.81, 142.18, 139.49, 138.95, 135.57, 135.13, 131.26, 130.34, 127.73, 126.59, 123.65, 122.99, 121.04, 16.06。HRMS-ESI (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ Calcd. for ($\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4$), 695.0704; found: 695.0707。

1.3.5 目标化合物 *ap*-BPA 的手性分离 基于本课题组位阻型烯桥体系, 通过在侧链连接苯甲醛得到了 *ap*-BPA。由于中心烯桥与侧链基团之间的位阻效应可以有效阻断构象之间的灵活转换, 所以 *ap*-BPA 可以进行手性异构体的拆分, 从而得到单一手性异构体。但是实验过程中发现目标化合物 *ap*-BPA 在二氯甲烷中的溶解度较差, 不利于手性拆分, 因此选择溶解度良好的前体 *ap*-BO2 拆分异构体。首先对开环态反平行的消旋体进行了手性高效液相分析, 从图 2(a) 中可以看出 *ap*-BO2 显示出了两组峰, 分别为左旋(*M*-)和右旋(*P*-)反平行手性对映异构体。之后采用液相色谱柱对 *ap*-BO2 进行手性拆分, 流速为 1 mL/min, 流动相为二氯甲烷和甲醇(体积比 80 : 20)。图 2(b) 和 2(c) 为拆分之后单一异构体的高效液相谱图, $ee > 99\%$ 。将单一手性异构体直接在酸性条件下脱保护得到两种手性的 *ap*-BPA, 之后使用核磁共振氢谱、碳谱以及高分辨质谱对 *M*-*ap*-BPA 和 *P*-*ap*-BPA 进行结构验证。

P-*ap*-BPA: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 2.02 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.24 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H), 7.52 (dd, $J_1 = 1.6\text{ Hz}$, $J_2 = 8.4\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H), 7.81 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 7.97 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 8.04 (d, $J = 1.2\text{ Hz}$, 2H, benzothiophene-H), 10.06 (s, 2H, $-\text{CHO}$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 ,

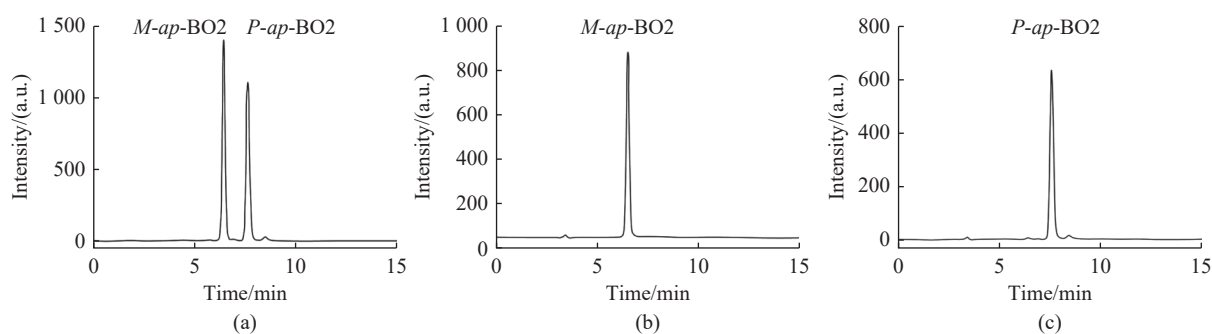


图 2 *ap*-BO2 消旋态 (a)、*M*-*ap*-BO2 (b) 和 *P*-*ap*-BO2 (c) 的高效液相色谱图

Fig. 2 HPLC chromatogram of racemic *ap*-BO2 (a), *M*-*ap*-BO2 (b) and *P*-*ap*-BO2 (c)

δ): 191.87, 156.77, 147.73, 146.81, 142.18, 139.49, 138.95, 135.57, 135.13, 131.26, 130.34, 127.73, 126.59, 123.65, 122.99, 121.04, 16.06。HRMS-ESI (m/z): $[M + H]^+$ Calcd. for ($C_{34}H_{21}N_6S_4$), 695.0704; found: 695.0707。

M-ap-BPA: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 2.02 (s, 6H, $-CH_3$), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, benzothiophene-H), 7.52 (dd, $J_1 = 1.6$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 2H, benzothiophene-H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 8.04 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H, benzothiophene-H), 10.06 (s, 2H, $-CHO$)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 191.87, 156.77, 147.73, 146.81, 142.18, 139.49, 138.95, 135.57, 135.13, 131.26, 130.34, 127.73, 126.59, 123.65, 122.99, 121.04, 16.06。HRMS-ESI (m/z): $[M + H]^+$ Calcd. for ($C_{34}H_{21}N_6S_4$), 695.0704; found: 695.0707。

2 结果与讨论

2.1 *ap-BPA* 的光响应性能

首先对 *ap-BPA* 的吸收和荧光性能进行测试。在 282 nm 以及 312 nm 处出现了较强的吸收信号, 同时在 330~450 nm 波段出现了低强度的肩峰, 这归因于大位阻中心烯桥与侧链基团之间的分子内电荷转移 (Intermolecular Charge Transfer, ICT) 效应。经过紫外光照后, 可见光波段出现了新的吸收信号, 这是由于开环态经过光照转化成闭环态, 分子共轭体系增大。相应地, 无色溶液变为红色, 光稳态下溶液的最大吸收波长为 555 nm (图 3(a))。光谱显示在 355 nm 处出现等吸收点, 表明 *ap-BPA* 的开环体 *o-BPA* 和闭环体 *c-BPA* 在紫外光照射下相互转化。根据光谱数据计算得到 *o-BPA* 到 *c-BPA* 的转化率为 97%。图 3(b) 所示为分子的荧光光谱, 结果显示 *ap-BPA* 在 520 nm 处呈现了较强的荧光信号。为避免开环体和闭环体吸收差异造成影响, 选择等吸收点作为荧光的激发波长, 随着分子不断吸收紫外光的能量, 溶液的荧光信号逐渐降低, 光稳态 (Photostationary State, PSS) 时基本没有信号, 淬灭率为 92.5%。图 3(c) 示出了 *ap-BPA* 在紫外光和可见光照射下、555 nm 处吸收光谱的变化。首先测试了开环态的吸收光谱, 之后进行紫外光照射, 达到 PSS 态后进行测试; 之后对该溶液进行可见光照射, 分子可逆地变为开环体结构, 再经过紫外光照射后, 溶液又重新回到 PSS 态, 这样循环光照 11 次后吸收信号没有明显的变化, 证明 *ap-BPA* 具有优异的抗疲劳性能。在图 3(d) 中, *ap-BPA* 溶液在避光、298 K 条件下测试 24 h 后吸收信号也没有明显变化, 说明 *ap-BPA* 具有良好的热稳定

性。综上所述, *ap-BPA* 具有优异的光致变色性能。

2.2 *ap-BPA* 的手性光响应

ap-BPA 为内源手性分子, 对拆分后的分子同样进行了吸收和荧光光谱的测试, 其结果与消旋体基本类似, 不再赘述。不同于消旋体, 手性化合物拥有独特的圆二色 (CD) 光谱响应, 以 *P-ap-BPA* (开环态 *P-o-BPA* 和光稳态 *P-PSS-BPA*) 为例进行详细说明。从 CD 光谱 (图 4) 中可以看出, *P-ap-BPA* 在初始的 250~430 nm 波段有较强的吸收峰, 为负 Cotton 效应, 这与紫外-可见光吸收光谱中紫外区的吸收带相对应。吸收紫外光能量后, 在 430~600 nm 范围出现了一个宽的正 Cotton 效应峰, 这是形成闭环态后分子共轭结构增大导致的。同时, 在 270 nm 处出现了新的强吸收信号, 这归因于光照后分子形成闭环态时环己二烯与苯并二噻二唑之间的高度扭曲。如图 4 所示, *P-ap-BPA* 和 *M-ap-BPA* (开环态 *M-o-BPA* 和光稳态 *M-PSS-BPA*) 的吸收信号互相对称, 这说明两者是对映异构体。使用可见光照射后闭环态转变为开环态, 信号峰可逆恢复到初始状态, 光照前后信号的变化也说明了分子从开环态的轴手性转变成了闭环态的中心手性。

2.3 螺旋扭曲力的分析

胆甾相液晶的螺旋结构通常是通过将手性分子引入到非手性向列相液晶自组装形成的。通常用螺旋扭曲力 (HTP, 符号 β) 及其变化值来衡量手性分子扭转非手性向列相液晶的能力, 表达式为 $\beta = (Px)^{-1}$, 其中, P 是螺旋结构的螺距, x 为分子的摩尔分数。 β 越大, 螺距越小, 对应的反射波长越短; $\Delta\beta$ 越大, 可调控的波长范围越大, 因此 β 是胆甾型液晶体系的重要参数。一般使用 Grandjean-Cano 法^[31] 测量螺旋扭曲力, 获得卡诺线距离 (图 5)。根据公式 $P = 2L \tan \theta$ 计算螺距, 其中 L 为卡诺线间距, θ 是常数 (楔形盒的倾角)。根据上述公式, 将一定摩尔分数的手性分子液晶体系灌入楔形盒中, 测试得到 L 即可计算出螺旋扭曲力, 其中 $\tan \theta = 0.0183$ (楔形盒固定参数)。*P-ap-BPA* 的摩尔分数为 0.35%, 根据上述两个公式计算得到 *P-o-BPA* 的 β 为 $155.43 \mu\text{m}^{-1}$, 经过紫外光照射形成 PSS 态后, β 减小为 $60.71 \mu\text{m}^{-1}$, 因此 *P-ap-BPA* 的 $\Delta\beta$ 为 $94.72 \mu\text{m}^{-1}$ 。

2.4 二芳基乙烯光控液晶体系的构建与动态可逆宽波段调控

根据布拉格定律可知, 光响应手性掺杂剂可以通过光刺激改变开闭环在液晶体系中的比例来调控胆甾相液晶螺距的长度, 从而实现反射中心波长的连续变化。将内源手性分子 *P-ap-BPA* (摩尔分数为 4.02%) 和手性剂 R5011 (摩尔分数为 3.47%) 与液晶

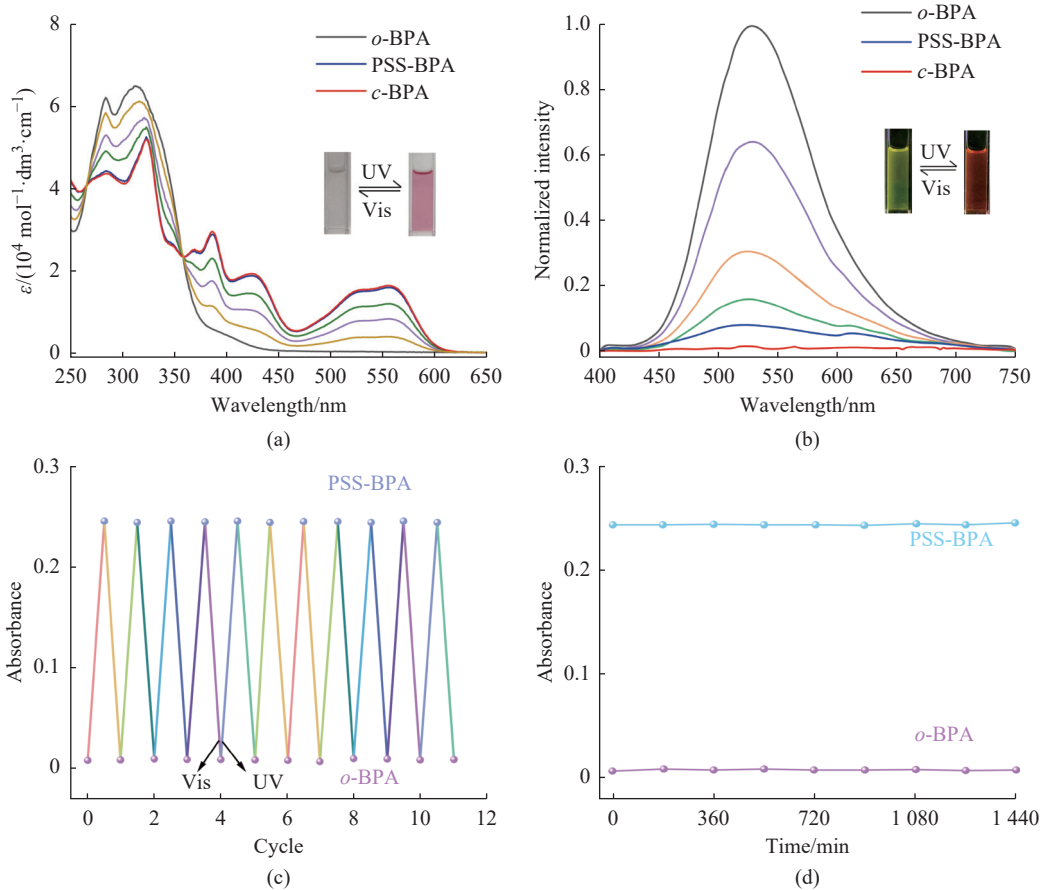


图 3 *ap*-BPA 在紫外光照射下的紫外-可见光吸收光谱 (a); *ap*-BPA 在紫外光照射下的荧光光谱 (激发波长为 355 nm)(b); *ap*-BPA 在紫外光及可见光交替照射下吸收光谱的变化 (c); *ap*-BPA 在黑暗、室温、长时间放置条件下吸收光谱的变化 (d)

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of *ap*-BPA (a); Fluorescence spectra of *ap*-BPA under UV irradiation (excitation wavelength 355 nm) (b); Changes in the absorption spectra of *ap*-BPA under alternating UV and visible light irradiation (c); Changes in absorption spectra of *ap*-BPA left for a long period of time under dark and room temperature conditions (d)

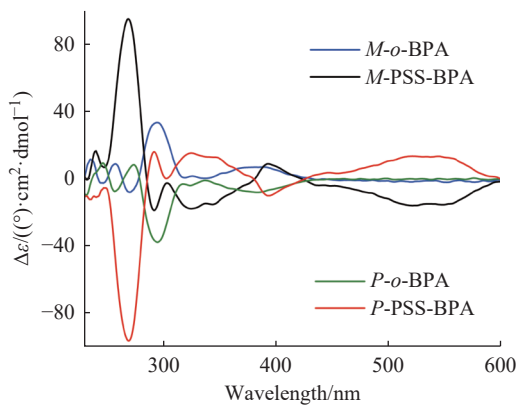


图 4 *ap*-BPA 的圆二色光谱

Fig. 4 CD spectra of *ap*-BPA

母体 E7 进行混合, 构建光控液晶体系。如图 6 所示, 在紫外光 (365 nm) 照射过程中, 由于闭环体比例增加, 导致螺旋扭曲力降低, 相应的螺距逐渐增大, 最终表现为反射波长红移。*P*-*ap*-BPA 液晶体系的反射色从初始的蓝色逐渐变为绿色、黄色、红色, 最后变为 PSS 时的深红色。而在可见光照射后, 样品能够经过中间色态重新回到蓝色状态。在这个过程中

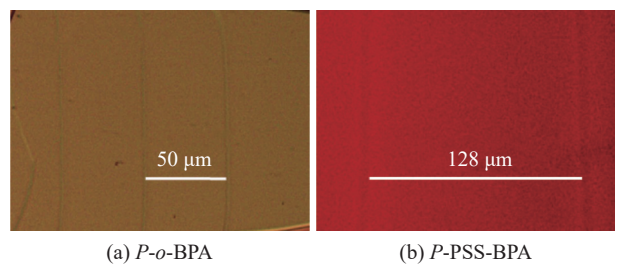


图 5 在 TEB300 母体液晶中采用 Grandjean-Cano 方法测试 *ap*-BPA 的螺旋扭曲力

Fig. 5 HTP of *ap*-BPA in TEB300 hosts measured by the Grandjean-Cano technique

可以观察到胆甾相液晶只显示极少量的油丝结构, 说明液晶体系在光照过程中的缺陷极少, 这与内源手性光开关独特的内源手性专一性响应有关。图 7 所示是 *P*-*ap*-BPA 光响应手性液晶体系的反射光谱, 其结果与织构颜色变化相呼应。*P*-*ap*-BPA 液晶体系可以调控反射波长的范围从可见光区域到近红外区域, 达到了 530 nm。由于内源手性光响应分子 *ap*-BPA 具有优异的热稳定性和抗疲劳度 (图 8), 整个过程在 100 次可逆光调控过程中, 反射光谱的中心波长

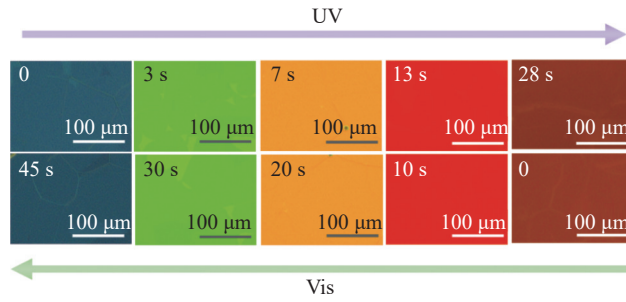


图 6 *P-ap-BPA* 光响应手性液晶体系的织构变化

Fig. 6 Texture changes of the photoresponsive chiral liquid crystal systems of *ap-BPA*

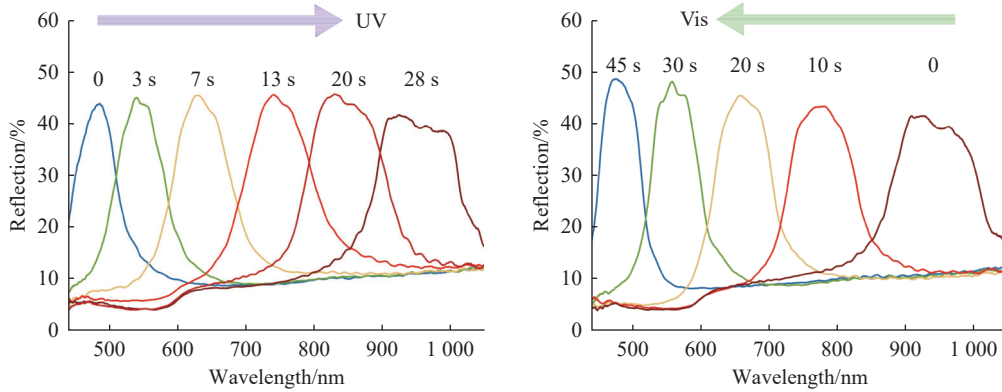


图 7 *P-ap-BPA* 光响应手性液晶体系的反射光谱变化(紫外光照射强度 3.0 mW/cm^2 , 照射时间 28 s; 可见光照射强度 1.0 mW/cm^2 , 照射时间 45 s)

Fig. 7 Reflectance spectral changes of the photoresponsive chiral liquid crystal systems of *P-ap-BPA* (UV irradiation intensity 3.0 mW/cm^2 , irradiation time 28 s; Visible irradiation intensity 1.0 mW/cm^2 , irradiation time 45 s)

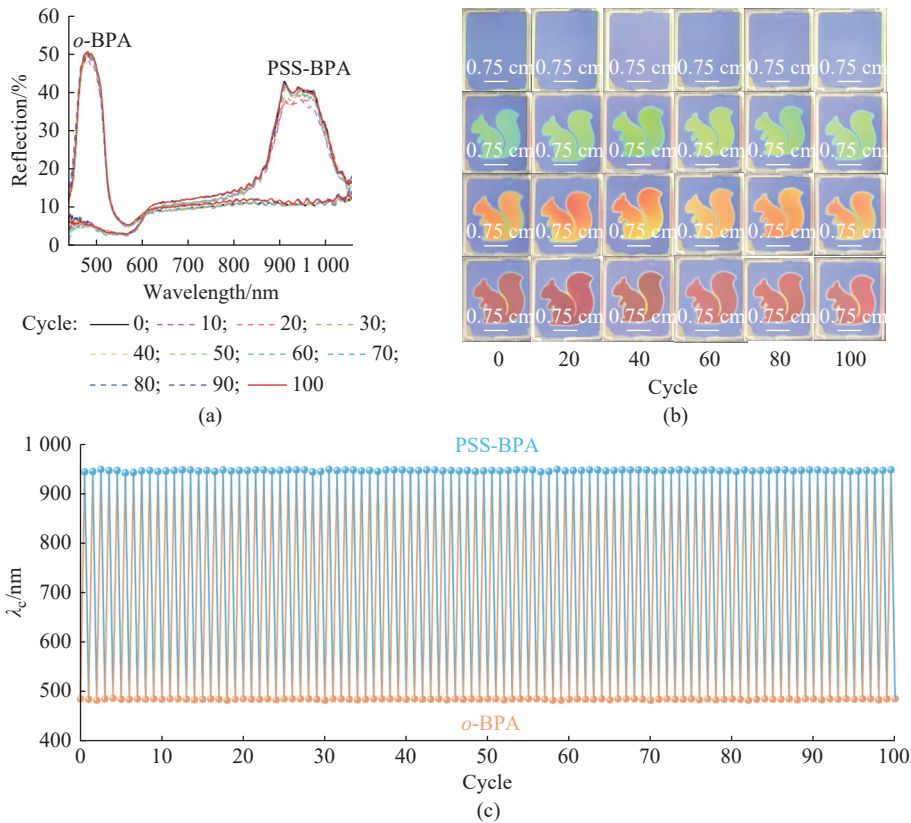


图 8 光调控 100 次 *ap-BPA* 液晶体系抗疲劳度测试: 反射光谱变化 (a); 曝光图案变化 (b); 反射光谱中心波长 (λ_c) 变化 (c)

Fig. 8 Fatigue resistance test of the light-modulation 100 times *ap-BPA* liquid crystal system: Reflectance spectral change (a); Exposure pattern change (b); Reflectance spectral center wavelength (λ_c) change (c)

没有明显波动(图 8(a) 和 8(c)), 而且撤去光源后, 每个反射色和反射波长的中间态可长时间维持, 性能不会有明显变化。综上所述, 可将该体系应用于日常防伪及光学领域。

2.5 光响应手性液晶体系的光学应用

将 2.4 节构建的 *P-ap*-BPA 光响应手性液晶体系应用于掩膜曝光光学防伪领域。将掺杂手性剂的液晶灌入 12 μm 的液晶盒, 使用可见光将分子照射至完全开环状态, 将特制掩模板放在液晶盒上面, 用 365 nm 光垂直照射液晶盒一定时间, 实现局部曝光, 光照射强度与 2.4 节相同。光响应手性液晶体系的防伪应用如图 9 所示, 液晶盒初始状态在可见光区, 反射色为蓝色; 经过紫外光照射后液晶盒出现绿色的松鼠图案; 继续紫外光照射, 松鼠颜色先后变为橙色和红色, 未光照区域依然是蓝色。使用可见光照射时, 松鼠图案完全消失, 液晶盒可逆回复到了初始状态, 实现了信息的擦除。由于 *P-ap*-BPA 优异的热稳定性和抗疲劳度, 在光调控 100 次的过程中松鼠边界清晰明显, 并且可以通过控制光刺激时间使松鼠停留在某个颜色(图 8(b))。

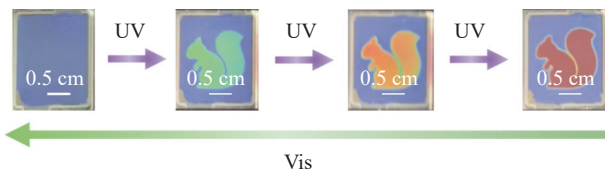


图 9 光响应手性液晶体系的防伪应用

Fig. 9 Anti-counterfeiting applications of the photoresponsive chiral liquid crystal systems

除了上述宏观图案外, 光响应 CLC 不仅可以写入微图案, 还可以改变激光的偏振状态。首先使用光取向技术^[32-33]写入图案, 即使用蓝光在液晶盒的光敏偶氮酸盐(SD1)取向层按照光栅图案进行取向^[34], 灌入液晶后, 图案取向部分的液晶分子有序排列, 得到具有衍射效应的偏振光栅及叉形光栅两种微结构。与宏观图案类似, 微结构的颜色也可以通过光进行调控。为证明微结构的衍射效果, 搭建了如图 10(a)所示的装置。由吸收光谱可知, *ap*-BPA 对红光及近红外光不敏感, 因此选用 633、808 nm 以及 980 nm 的氦氖激光器, 光源依次通过偏振片、小孔、分束棱镜照射至样品上, 样品也选用与波长匹配的红色图案(图 10(b))。通常, 线偏振光可以分解为左旋圆偏振光和右旋圆偏振光, 因此能够显示中心对称的衍射图案。而由于该手性液晶体系的选择性反射, 光源由初始的线偏振光转变为右旋圆偏振光, 最终显示了非对称衍射图案。该体系的衍射结果如

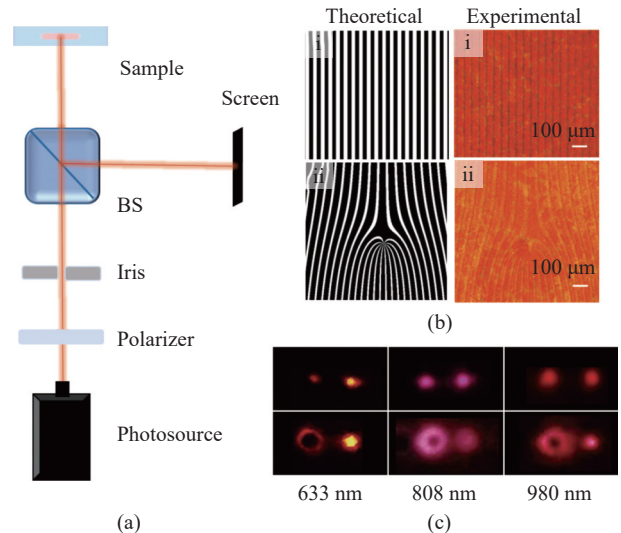


图 10 光学衍射装置 (a); 偏振光栅 (i) 和叉形光栅 (ii) 的理论图案与实验图案 (b); 633、808 nm 和 980 nm 照射波长下的衍射图案 (c)

Fig. 10 Optical diffraction apparatus (a); Theoretical and experimental patterns of polarization grating (i) and fork grating (ii) (b); Diffraction patterns at 633, 808 nm, and 980 nm (c)

图 10(c) 所示, 在 633、808、980 nm 这 3 个波长下均可以清晰地看到与偏振光栅和叉形光栅对应的亮点及环形衍射图案, 证明了液晶微结构改变激光偏振状态的可行性。

3 结 论

本文设计合成了具有优异抗疲劳度和热稳定性的内源手性光敏分子 *ap*-BPA, 在分子中引入了苯甲醛提升了螺旋扭曲力性能。所构建的光控二芳基乙烯液晶体系无需依赖外部手性基团, 有效消除了传统外接修饰引发的性能限制。*ap*-BPA 液晶体系调控波长可从可见光区域达到近红外区域, 宽度达 530 nm, 与 BBTE 相比性能有明显提升。使用光掩膜技术可以获得特定图案以及各种中间态, 实现了信息可逆的复现及擦除, 并且可以通过光写入微图案进行衍射, 改变激光的偏振状态, 为智能软材料的光学信息编码提供了新思路。

参考文献:

- [1] ZHOU Z, ZHANG Y, XIE Y, *et al.* Electrically tunable planar liquid-crystal singlets for simultaneous spectrometry and imaging[J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13(1): 5744-5754.
- [2] SONG Y, HUANG X, ZHANG X, *et al.* Ferroelectric

- nematic liquid crystals showing high birefringence[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(9): 2414317.
- [3] GUARDIÀ J, REINA J A, GIAMBERINI M, *et al.* An up-to-date overview of liquid crystals and liquid crystal polymers for different applications: A review[J]. *Polymers*, 2024, 16(16): 2293-2315.
- [4] ZHANG X, WEI J, YU Y, *et al.* Liquid crystal polymer actuators with complex and multiple actuations[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2024, 12(28): 6757-6773.
- [5] BROER J L, MOL G N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient[J]. *Nature*, 1995, 378: 467-469.
- [6] PIERACCINI S, MASIERO S, FERRARINI A, *et al.* Chirality transfer across length-scales in nematic liquid crystals: Fundamentals and applications[J]. *Chemical Society Review*, 2011, 40(1): 258-271.
- [7] SENTJENS H, LUB J, KRAGT A J J, *et al.* Impact of end-cap molecules on temperature-responsive cholesteric liquid crystal oligomers in structural color stability and hypsochromic shift[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2024, 30(19): e202304236.
- [8] ZHAO H, CHENG J, WANG J, *et al.* Machine vision-enabled surface temperature mapping based on thermo-responsive cholesteric liquid crystal elastomer arrays[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 13(5): 3483-3494.
- [9] 巩涛, 王小永. 不同烷基链长度脂肪酸钾凝胶的微晶结构及热稳定性[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 49(4): 508-514.
- [10] LIANG X, HU H, ZHENG Z G, *et al.* Quadri-dimensional anti-counterfeiting flexible label programmed by a photo-responsive liquid crystal polymer film[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(26): 9961-9969.
- [11] MALOTKE F, THIELE T, GUTMANN J S, *et al.* Direct digital photonic patterning of hydrogen-bonded cholesteric liquid-crystalline films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(45): 53096-53104.
- [12] XU M, LI X, ZHOU D, *et al.* Light and humidity dual-responsive anti-counterfeiting films based on hydrogen-bonded cholesteric liquid crystal polymers with spiropyran[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(50): 58955-58966.
- [13] LI S L, CHEN Z Y, CHEN P, *et al.* Geometric phase-encoded stimuli-responsive cholesteric liquid crystals for visualizing real-time remote monitoring: Humidity sensing as a proof of concept[J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13(1): 3612-3623.
- [14] LIU J C, PENG H, CHEN X G, *et al.* Fluorination enables dual ferroelectricity in both solid- and liquid-crystal phases[J]. *Journal of the American Chemical Society Au*, 2023, 3(4): 1196-1204.
- [15] SAADAOU L, YANG D, HASSAN F, *et al.* Electro-optic response of polymer-stabilized cholesteric liquid crystals with different polymer concentrations[J]. *Polymers*, 2024, 16(17): 1926-1945.
- [16] QI Q, LI C, LIU X, *et al.* Solid-state photoinduced luminescence switch for advanced anticounterfeiting and super-resolution imaging applications[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2017, 139(45): 16036-16039.
- [17] MAO Y, LIU K, LV G, *et al.* CB[8] gated photochromism of a diarylethene derivative containing thiazole orange groups[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(30): 6667-6670.
- [18] WANG Y, LI Q. Light-driven chiral molecular switches or motors in liquid crystals[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 1926-1945.
- [19] LI Q, LI Y, MA J, *et al.* Directing dynamic control of red, green, and blue reflection enabled by a light - driven self - organized helical superstructure[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(43): 5069-5073.
- [20] WANG H, BISOYI H K, WANG L, *et al.* Photochemically and thermally driven full-color reflection in a self-organized helical superstructure enabled by a halogen - bonded chiral molecular switch[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(6): 1627-1631.
- [21] WANG Q, ZHANG X, ZHOU D, *et al.* Cholesteric liquid crystal doped with spiropyran and zinc ions for multi-state anti-counterfeiting[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(20): 7225-7232.
- [22] SHIZUKA T S K, TSUYOSHI K, MASAHIRO I. Extraordinarily high thermal stability of the closed-ring isomer of 1, 2-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)perfluorocyclopentene[J]. *Chemistry Letters*, 2003, 32(10): 892-893.
- [23] YOKOYAMA Y, HOSODA N, YASUKO T O, *et al.* Absolute stereochemistry and CD spectra of resolved enantiomers of the colored form of a photochromic dithienylethene[J]. *Chemistry Letters*, 1998, 27(11): 1093-1094.
- [24] IRIE M, FUKAMINATO T, MATSUDA K, *et al.* Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 114(24): 12174-12277.
- [25] ZHU W, YANG Y, MÉTIVIER R, *et al.* Unprecedented stability of a photochromic bisthiénylene based on benzobisthiadiazole as an ethene bridge[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(46): 10986-10990.
- [26] LI W, JIAO C, LI X, *et al.* Separation of photoactive conformers based on hindered diarylethenes: Efficient modulation in photocyclization quantum yields[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(18): 4603-4607.
- [27] 李荫祺, 张志鹏, 朱为宏. 位阻和电子效应对位阻型二芳

- 基乙烯光响应性能的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2020, 46(5): 642-652.
- [28] 胡宏龙. 光响应内源手性二芳基乙烯液晶体系及多重防伪和四维激光应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2022.
- [29] ZHENG Z, HU H, ZHANG Z, *et al.* Digital photoprogramming of liquid-crystal superstructures featuring intrinsic chiral photoswitches[J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(3): 226-234.
- [30] LI M, HU H, LIU B, *et al.* Light-reconfiguring inhomogeneous soft helical pitch with fatigue resistance and reversibility[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(45): 20773-20784.
- [31] GERBER P R. On the determination of the cholesteric screw sense by the Grandjean-Cano-method[J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1980, 35(6): 619-622.
- [32] 王骁乾, 沈冬, 郑致刚, 等. 液晶光控取向技术进展[J]. 液晶与显示, 2015, 30(5): 737-751.
- [33] CHIGRINOV V, PRUDNIKOVA E, KOZENKOV V, *et al.* Synthesis and properties of azo dye aligning layers for liquid crystal cells[J]. *Liquid Crystals*, 2002, 29(10): 1321-1327.
- [34] JI W, WEI B Y, CHEN P, *et al.* Optical field control via liquid crystal photoalignment[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2017, 644(1): 3-11.

Photo-Regulation on Chiral Liquid Crystal by Intrinsic Chiral Diarylethene

NIU Xueqian, LI Mengqi, ZHU Weihong

(Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Cholesteric phase liquid crystals, which are usually formed by introducing chiral molecules into achiral nematic phase liquid crystals, have attracted much attention because of their excellent external stimulus responsivity, selective reflection, and dynamic modulation properties. However, rare photoswitches show high bistability, large helical twisting power, and intrinsic chirality. Therefore, this paper introduces an intrinsic chiral diarylethene photoswitch with excellent thermal stability to construct a liquid crystal modulation system. Based on sterically-hindered diarylethene, we synthesize an intrinsic chiral photoswitch *ap*-BPA with benzaldehyde groups to increase the steric hindrance effect, which in turn increases the helical twisting power. The basic optical properties of the photoswitch are systematically tested, and the results show that the photoswitch possesses excellent photoresponsive properties, fatigue resistance and thermal stability. Furthermore, the intrinsic chiral photoswitch is mixed with nematic liquid crystals to successfully construct a dynamically tunable liquid crystal system, and it is shown that the photoswitch exhibits a large helical twisting power (HTP) value of $155.43 \mu\text{m}^{-1}$, with a variation of $94.72 \mu\text{m}^{-1}$. This represents a significant performance improvement compared to BBTE. What's more, the tuning wavelength ranges of the liquid crystal systems of the molecule can span from the visible region to the near-infrared region, with a width of up to 530 nm. Finally, by performing optical writing patterns on the *ap*-BPA liquid crystal system, applications in daily anti-counterfeiting and optical diffraction are achieved.

Key words: photochromism; intrinsic chirality; diarylethene; cholesteric liquid crystals; helical twisting power

(责任编辑: 张欣)