

文章编号: 1008-9357(2025)01-0060-11

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240715001

手性聚炔基偶氮苯液晶聚合物的合成及其性能

邱 顺, 朱 昊, 许柏雄, 张涵琪, 徐彬彬, 姚 远, 林绍梁

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以二氯二铑双降冰片二烯为催化剂, 制备了手性聚炔基偶氮苯聚合物, 其手性中心一端与主链直接相连, 另一端通过醚键与偶氮苯连接。通过引入不同长度的间隔基和偶氮苯端基, 调节手性碳与偶氮苯基团之间的距离, 对两种手性聚炔基偶氮苯聚合物的液晶性进行了调控。使用紫外-可见吸收光谱测试了两种手性聚炔基偶氮苯聚合物溶液的光异构化性能, 用圆二色光谱表征了聚合物溶液在紫外光和蓝光照射下手性信号的变化, 并对手性聚炔基偶氮苯衍生物薄膜的液晶性质、光异构化和手性光学性质进行了研究。结果表明: 两种手性聚炔基偶氮苯聚合物的手性光学性质不受紫外光和蓝光的影响。在薄膜中, 偶氮苯与手性部分的相互作用导致光异构化会影响聚乙炔主链和侧链的螺旋排列, 利用紫外光和蓝光的照射, 实现了对手性聚炔基偶氮苯衍生物薄膜手性信号的控制。

关键词: 聚乙炔; 偶氮苯; 液晶; 手性; 光响应

中图分类号: O63

文献标志码: A

Synthesis and Properties of Azobenzene-Containing Chiral Liquid Crystal Polymer with Polyacetylene Mainchain

QIU Shun, ZHU Hao, XU Boxiong, ZHANG Hanqi, XU Binbin, YAO Yuan, LIN Shaoliang

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Azobenzene-containing chiral liquid crystal polymers (P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] and P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]) with a polyacetylene main chain were designed and synthesized by [Rh(nbd)Cl]₂-catalyzed homopolymerization. The chiral carbon was directly connected to the main chain, while the azobenzene group was linked through ether spacer. The polyacetylene backbone provided the rigidity, while the azobenzene mesogen on the side chain provided the photosensitivity and the ability for ordered arrangement. The liquid crystal properties of the two chiral liquid crystal polymers were regulated by introducing spacer groups and azobenzene end groups of different lengths and adjusting the distance between chiral carbon and azobenzene group. The photoisomerization properties of chiral liquid crystal polymers in tetrahydrofuran(THF) were measured using ultraviolet-visible(UV-Vis) absorption spectra, and the changes in chiral signals were characterized by

收稿日期: 2024-07-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52073094, 52273291)

作者简介: 邱 顺(1997—), 男, 安徽宣城人, 硕士, 主要研究方向为光响应液晶材料。E-mail: qiushun829@163.com

通信联系人: 姚 远, E-mail: yaoyuan@ecust.edu.cn

引用格式: 邱 顺, 朱 昊, 许柏雄, 张涵琪, 徐彬彬, 姚 远, 林绍梁. 手性聚炔基偶氮苯液晶聚合物的合成及其性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 60-70.

Citation: QIU Shun, ZHU Hao, XU Boxiong, ZHANG Hanqi, XU Binbin, YAO Yuan, LIN Shaoliang. Synthesis and Properties of Azobenzene-Containing Chiral Liquid Crystal Polymer with Polyacetylene Mainchain [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 60-70.

circular dichroism spectra. The chiral signals did not change under UV and blue light irradiation, suggesting that the helical arrangement of the main chain and expression of chirality were not affected by the photoisomerization. The liquid crystal properties, photoisomerization, and chirality of films based on chiral liquid crystal polymer were also studied. Only a P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] film exhibited a cholesteric phase. The chiral signals of films based on chiral liquid crystal polymer could be controlled by the irradiation of UV light and blue light.

Key words: polyacetylene; azobenzene; liquid crystal; chiral; photo-responsiveness

手性是自然界的固有属性,表现为物体与其镜像不能互相重叠的现象^[1-5]。手性自发现以来一直令人着迷,几乎所有的生命系统都依赖于手性结构^[6-8]。手性分为分子手性、超分子手性和宏观手性等。其中分子手性包括小分子或大分子的中心手性、平面手性、螺旋手性和轴手性等^[9-11]。超分子手性通过各个单元之间的非共价相互作用力(如氢键、 π - π 堆积、离子键和范德华力等)形成的手性组装体表现出来,如具有双螺旋结构的DNA等^[12-14]。通过结构的设计,可以赋予手性材料独特的催化效率、生理活性和光学活性等,在手性拆分、手性识别、光学开关和液晶显示等领域具有广阔的应用前景^[15-18]。

手性聚合物具有易加工、成本低和光学活性更强等特点,通过手性单体的聚合、非手性聚合物的手性修饰、手性模板控制、外界环境引入对称性破缺以及超分子自组装等可以制得一系列不同结构的手性聚合物^[19-22]。液晶既具备各向同性液体的流动性,又具备有序固态晶体的排列性质,从而在折射率、弹性常数、黏度、介电常数、热导率和电导率等物理性质上呈现各向异性^[23-25]。液晶聚合物能够自发地组织排列生成各种有序堆积结构,从而在光电显示、光学记录和信息存储等方面具有重要的应用前景^[26-28]。手性对液晶材料的光学性能有着独特的调控作用,然而目前将手性和液晶性结合构建不同结构的手性液晶聚合物的研究较少,有关手性液晶聚合物材料的结构和性能之间的关系还不明确。因此,构筑手性液晶聚合物材料并赋予其多功能特性具有重要的科学价值^[29-32]。

偶氮苯聚合物具有独特的光响应性质,其在紫外光照射下会发生光致顺反异构化行为,由处于基态稳定的反式结构转变为处于亚稳态的顺式结构,并引起液晶性、 π - π 共轭作用和分子极性的变化。本文在催化剂二氯二铑双降冰片二烯([Rh(nbd)Cl]₂)和助催化剂三乙胺(Et₃N)的共同作用下,聚合间隔基长度不同的S构型手性炔基偶氮苯单体(S)A-(CH₂)₆-Azo(或(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉),制备得到了主链为聚乙炔、侧链为带有不同长度烷基链的侧链型手性偶氮苯聚合物P[(S)A-(CH₂)₆-Azo](或P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]),其手性中心一端与主链直接相连,另一端则通过醚键与偶氮苯连接。结果表明,在薄膜中,偶氮苯与手性部分的相互作用导致光异构化会影响聚乙炔主链和侧链的螺旋排列。利用紫外光和蓝光的照射,实现了对手性聚炔基偶氮苯衍生物薄膜手性信号的控制。本研究丰富了手性液晶聚合物的种类,为手性液晶材料的手性控制提供了思路。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

亚硝酸钠、氢氧化钠、乙醚、乙酸乙酯、石油醚、正己烷、无水乙醇、二氯甲烷(DCM)、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海泰坦科技有限公司;苯胺、4-正丁基苯胺、6-氯-1-己醇、碘化钾(KI)、Et₃N、4-二甲氨基吡啶(DMAP):优级纯,上海泰坦科技有限公司;对甲苯磺酰氯(TsCl)、苯酚、氯化钠(NaH):优级纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;[Rh(nbd)Cl]₂:优级纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;10-氯-1-癸醇、(S)-3-丁炔-2-醇:优级纯,上海毕得医药科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR):德国Bruker公司Avance 400型核磁共振氢谱仪,以CDCl₃作为溶剂、四甲基硅烷(TMS)为内标。

凝胶渗透色谱(GPC):用美国Waters公司Waters 1515型凝胶渗透色谱仪表征聚合物的分子量及其分布,以THF作为流动相、聚苯乙烯为标样,样品质量浓度为2.00 mg/mL,流速为1 mL/min。

紫外-可见分光(UV-Vis):用日本Shimadzu公司UV-2550型紫外-可见分光光度计表征单体和聚合物溶

液的光响应性,溶剂为 THF,样品质量浓度均为 0.025 mg/mL。

圆二色光谱 (CD): 用日本 JASCO 公司 J-810 型圆二色光谱仪表征聚合物溶液的手性光学性质,溶剂为 THF,氮气氛围下使用 CD 比色皿测试。

差示扫描量热 (DSC): 用美国 Perkin-Elmer 公司 DSC 8500 型差示扫描量热仪表征聚合物的热性能,氮气氛围,升温与降温速率均为 5 °C/min。

热重分析 (TGA): 用美国 Perkin-Elmer 公司 TGA8000 型热重分析仪表征聚合物的热稳定性,以氮气氛围和 10 °C/min 的升温与降温速率进行测试。

偏振光学显微镜 (POM): 用日本 Nikon 公司 LV100N POL 型偏振光学显微镜表征聚合物薄膜的液晶织构以及相转变行为。

1.3 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的合成

侧链含偶氮苯的手性聚炔基衍生物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的合成路线分为 5 个步骤: 首先苯胺(或 4-正丁基苯胺)与亚硝酸钠反应生成重氮盐,再与苯酚反应得到 Azo-OH(或 C₄H₉-Azo-OH)。接着 Azo-OH 与 6-氯-1-己醇反应得到 Azo-O(CH₂)₆-OH, C₄H₉-Azo-OH 与 10-氯-1-癸醇反应得到 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OH。然后 Azo-O(CH₂)₆-OH(或 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OH)与 TsCl 反应,获得 Azo-O(CH₂)₆-OTs(或 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OTs)。最终 Azo-O(CH₂)₆-OTs(或 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OTs)与 (S)-3-丁炔-2-醇反应,获得相应的单体 (S)A-(CH₂)₆-Azo(或 (S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉)。在催化剂 [Rh(nbd)Cl]₂ 存在下进行聚合,制备得到侧链型手性偶氮苯聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo](或 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]) (图 1)。接下来以 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 为例进行详细说明。

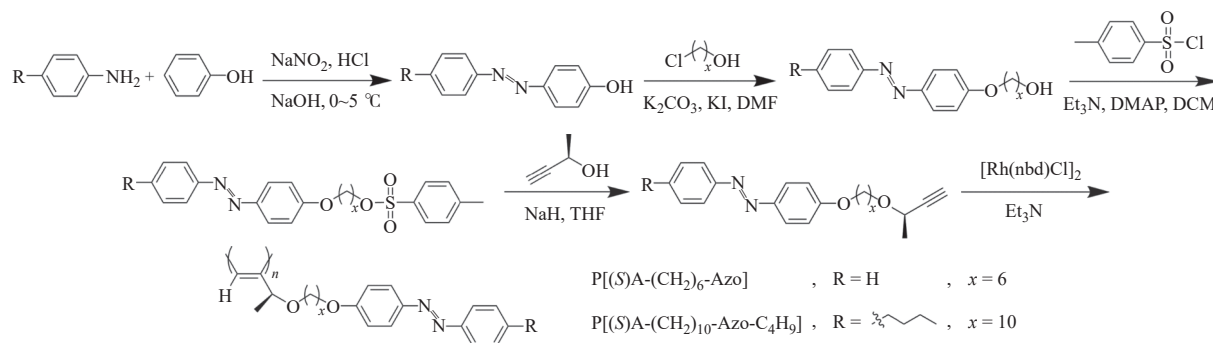


图 1 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的合成路线
Fig. 1 Synthetic routes of P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] and P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]

1.3.1 C₄H₉-Azo-OH 的合成 称取 4-正丁基苯胺 (11.94 g, 80.00 mmol) 于 250 mL 烧瓶中,加入 100 mL 盐酸溶液 (3 mol/L)。在 0~5 °C 的冰浴环境下,将 30 mL NaNO₂ (5.80 g, 84.00 mmol) 溶液逐滴滴入到上述烧瓶中,加完后保持冰浴环境反应 1 h,获得淡黄色的重氮盐溶液。称取苯酚 (7.91 g, 84.00 mmol) 于 500 mL 烧瓶中,加入 80 mL NaOH (8.89 g, 222.00 mmol) 溶液 (w=10%),使苯酚完全溶解。将前面所得的重氮盐溶液逐滴滴入到 500 mL 烧瓶中,保持 0~5 °C 反应 2 h。反应结束后撤掉冰浴,调节反应液为弱碱性,抽滤得到棕黄色固体,并用去离子水清洗数次,干燥后得到粗产物,经重结晶提纯后最终得到棕黄色固体 C₄H₉-Azo-OH (15.74 g, 产率 77%)。

1.3.2 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OH 的合成 将 C₄H₉-Azo-OH (12.72 g, 50.00 mmol)、无水 K₂CO₃ (10.35 g, 75.00 mmol)、KI (0.83 g, 5.00 mmol) 和 10-氯-1-癸醇 (14.45 g, 75.00 mmol) 加入到 500 mL 烧瓶中,然后加入 200 mL DMF 溶解。反应混合物于 110 °C 剧烈搅拌 10 h,得到深棕色溶液。反应结束后,将冷却的混合溶液倒入 1000 mL 冰水中进行搅拌,离心收集沉淀,干燥后用正己烷对固体进行多次洗涤,最终得到黄色固体 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OH (14.85 g, 产率 72%)。

1.3.3 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OTs 的合成 将 C₄H₉-Azo-O(CH₂)₁₀-OH (16.42 g, 40.00 mmol)、三乙胺 (6.07 g, 60.00 mmol) 和催化剂 DMAP (98 mg, 0.80 mmol) 加入到 500 mL 烧瓶中,然后加入 120 mL DCM 溶解。搅拌均匀后,在冰浴环境下将 80 mL TsCl (9.15 g, 48.00 mmol) 的 DCM 溶液缓慢加到烧瓶中,反应 24 h 后,将反应混合液用去离子水稀释,再用 DCM 萃取分液多次,收集下层有机相。将有机相用无水硫酸镁干燥,最终得到棕

黄色固体 $C_4H_9-Azo-O(CH_2)_{10}-OTs$ (17.64 g, 产率 78%)。

1.3.4 单体 $(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9$ 的合成 在手套箱中称取 NaH (0.96 g, 40.00 mmol) 于 250 mL Schlenk 瓶中, 在冰浴条件下向 Schlenk 瓶中加入 20 mL 无水 THF 得到悬浮液。用注射器将 (S) -3-丁炔-2-醇 (2.80 g, 40.00 mmol) 加入到烧瓶中, 加完后撤去冰浴, 室温下反应 1 h。将 $C_4H_9-Azo-O(CH_2)_{10}-OTs$ (11.30 g, 20.00 mmol) 加入到烧瓶中, 并加入 120 mL 无水 THF 溶解。通氮气进行保护, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热回流反应 24 h 后, 将反应混合液用饱和 $NaCl$ 溶液稀释, 再用 DCM 萃取分液多次, 收集下层有机相。将有机相用无水 $MgSO_4$ 干燥, 得到棕黄色固体, 通过柱色谱法以石油醚/乙酸乙酯 (体积比为 50:1) 作为洗脱剂进行提纯, 最终得到橙黄色产物 $(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9$ (5.61 g, 产率 61%)。

1.3.5 聚合物 $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 的合成 在手套箱中将单体 $(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9$ (0.46 g, 1.00 mmol) 加入到 50 mL 烧瓶中, 用 2 mL THF 溶解; 再加入 3 mL 催化剂 $[Rh(nbd)Cl]_2$ (4.6 mg, 0.01 mmol) 和 Et_3N (100 μL) 的 THF 溶液, 将反应混合液于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h。反应结束后, 用乙醚沉淀, 经 3 次 THF 溶解与乙醚沉降循环后, 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中烘干过夜, 最终得到黄色固体 $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ (0.42 g, 产率 91%)。

1.4 聚合物薄膜样品的制备

将一定质量的聚合物固体用 THF 溶解, 配制成 50 mg/mL 的溶液, 然后将一定体积的聚合物溶液滴在硅片或玻璃片上进行旋涂, 制备得到聚合物薄膜样品, 用于液晶性能或者手性光学性质的研究。涂层厚度通过聚合物溶液的浓度和滴加的溶液体积进行控制。

2 结果与讨论

2.1 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 和 $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 的表征

利用 $^1\text{H-NMR}$ 对 2 种单体 $(S)A-(CH_2)_6-Azo$ 和 $(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9$ 的结构进行表征 (图 2)。在单体 $(S)A-(CH_2)_6-Azo$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, 化学位移 7.44、7.50、7.89、7.00 处的峰为偶氮苯苯环上氢的吸收峰; 4.14 处的峰为手性碳原子上氢的吸收峰; 2.40 处的峰为与手性碳原子相连的炔基上氢的吸收峰。这些吸收峰的出现表明 $(S)A-(CH_2)_6-Azo$ 的成功制备。在单体 $(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, 化学位移 7.29、7.89、7.79、6.99 处的峰为偶氮苯苯环上氢的吸收峰; 4.13 处的峰为手性碳原子上氢的吸收峰; 2.39 处的峰为与手性碳原子相连的炔基上氢的吸收峰, 表明 $(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9$ 的成功制备。

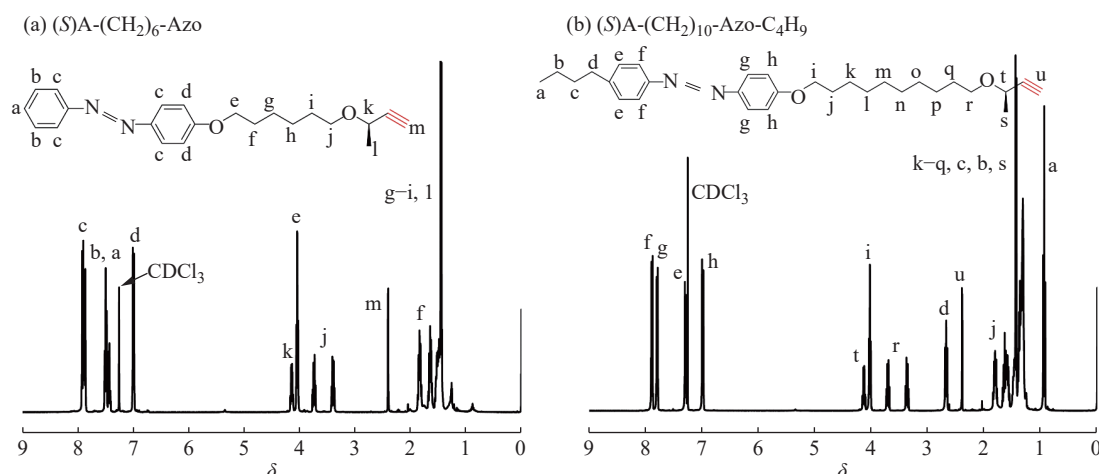


图 2 单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of monomers

同样利用 $^1\text{H-NMR}$ 对两种聚合物 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 和 $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 的结构进行表征。 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 如图 3(a) 所示, 谱图中炔基氢的峰消失, 而化学位移 6.37 处出现了弱吸收峰 (m 峰), 对应于乙炔聚合后共轭双键上的氢原子, 表明单体成功聚合。其中, 化学位移 7.38、7.80、6.85 处的峰为偶氮苯苯环上氢的吸收峰; 4.47 处的峰为手性碳原子上氢的吸收峰。 $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 的 $^1\text{H-NMR}$

如图 3(b) 所示, 谱图中炔基氢的峰消失, 在 6.33 处出现了与共轭双键上氢原子对应的弱吸收峰。其中, 化学位移 7.22、7.78、6.89 处的峰为偶氮苯苯环上氢的吸收峰; 4.33 处的峰为手性碳原子上氢的吸收峰, 表明 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的成功制备。P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 GPC 谱图如图 4(a) 所示。P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 的数均分子量 (M_n) 为 4.90×10^4 , 分子量分布 (D) 为 1.51; P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 M_n 为 4.67×10^4 , D 为 1.85。

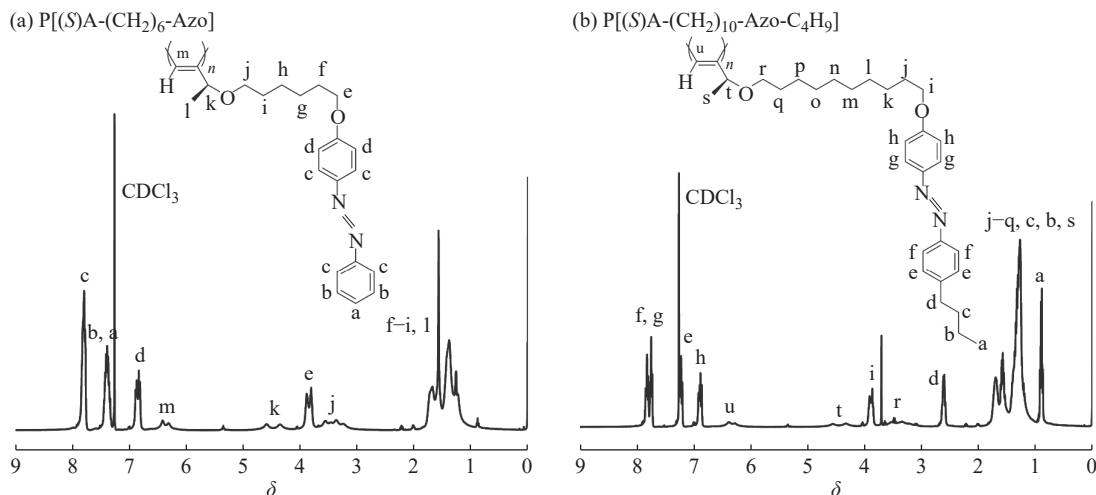


图 3 聚合物的¹H-NMR 谱图
Fig. 3 ¹H-NMR spectra of polymers

2.2 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 聚合物溶液的手性光学性质

通过 UV-Vis 光谱研究了 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 THF 溶液的光致异构化行为, 当 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 溶液被 365 nm 紫外光照射时, 350 nm 处的 π - π^* 跃迁峰会减弱, 随着照射时间延长, 峰强度不断降低; 而 440 nm 处的 n - π^* 跃迁峰会逐渐增强。当 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 溶液被紫外光照射时, 也会出现 350 nm 处吸收峰减弱而 440 nm 处吸收峰增强的现象。当 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 溶液继续被 450 nm 波长可见光照射时, 350 nm 处的 π - π^* 跃迁峰会增强, 随着照射时间延长, 峰强度不断升高; 而 440 nm 处的 n - π^* 跃迁峰会逐渐减弱。当 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 溶液被蓝光照射时, 也会出现 350 nm 处的吸收峰增强而 440 nm 处的吸收峰减弱的现象。

使用一阶动力学方程 $\ln[(A_{\text{eq}}-A_t)/(A_{\text{eq}}-A_0)]=-K_{\text{pi}}t$ 对 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的光致异构化行为进行描述 (图 4(b)), 其中 K_{pi} 代表异构化速率, t 代表光照时间; A_0 、 A_{eq} 、 A_t 分别代表初始吸光度、最终平衡状态的吸光度和光照 t 时刻的吸光度。与 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 相比, P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的聚合度更低, 分子链段更短, 分子链之间的运动相对更容易, 侧链中偶氮苯基团的分布也相对松散。在链段完全伸展的聚合物溶液中, 具有更长间隔基的侧链型偶氮苯聚合物的链间距离较大, 相互作用较小, 链中偶氮苯

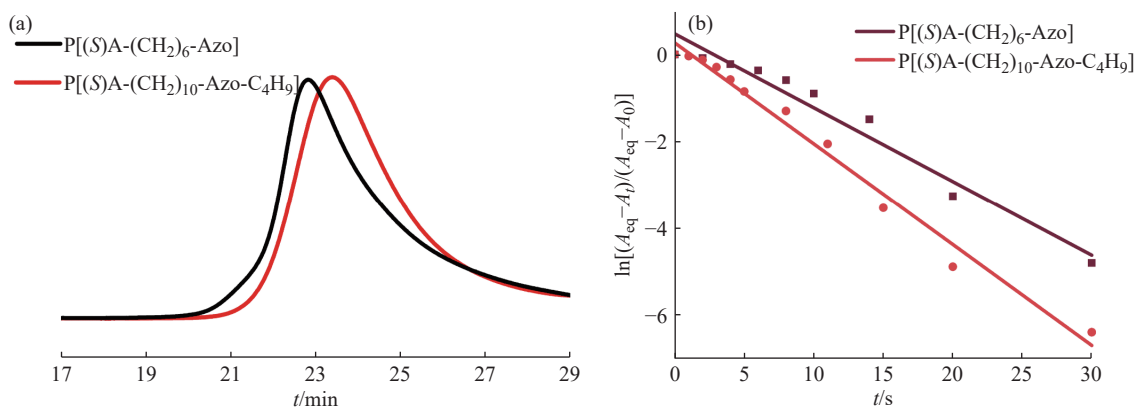


图 4 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 (a) GPC 谱图和 (b) 光致异构化的一级动力学曲线

Fig. 4 (a) GPC curves and (b) first order kinetic curves of the isomerization of P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] and P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]

单元之间的空间位阻较小,相互阻碍作用也较低,因此赋予了 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 更快的异构化速率。

利用 CD 光谱对聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 THF 溶液的手性进行了研究,并通过 365 nm 紫外光和 450 nm 蓝光的照射,研究了聚合物溶液 CD 峰的变化,结果如图 5 所示。紫外光照射前,两种聚合物均在 360 nm 处出现了负的单峰,表明聚合物手性的存在。CD 峰与共轭的聚乙炔主链的吸收有关,由于手性中心与聚乙炔主链直接相连,其手性更容易传递到主链上,诱导聚乙炔主链形成螺旋结构。当聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 溶液被 365 nm 紫外光照射以及继续被 450 nm 蓝光照射时,360 nm 峰的 CD 强度几乎不发生变化(图 5(a, b)),这表明尽管侧链上的偶氮苯发生由反式构型转变成顺式构型以及由顺式构型转变成反式构型的光异构化,但由于偶氮苯基团距离手性中心较远,其光异构化对手性传递的作用较小,所以并没有破坏聚乙炔主链的螺旋排列,溶液中的聚合物主链仍然保持着螺旋结构,CD 强度也几乎不变。紫外光和蓝光照射后 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 溶液的 CD 光谱变化与 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 类似(图 5(c, d))。偶氮苯的光异构化不会影响 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 溶液中聚乙炔主链的螺旋排列以及相应的 CD 峰。

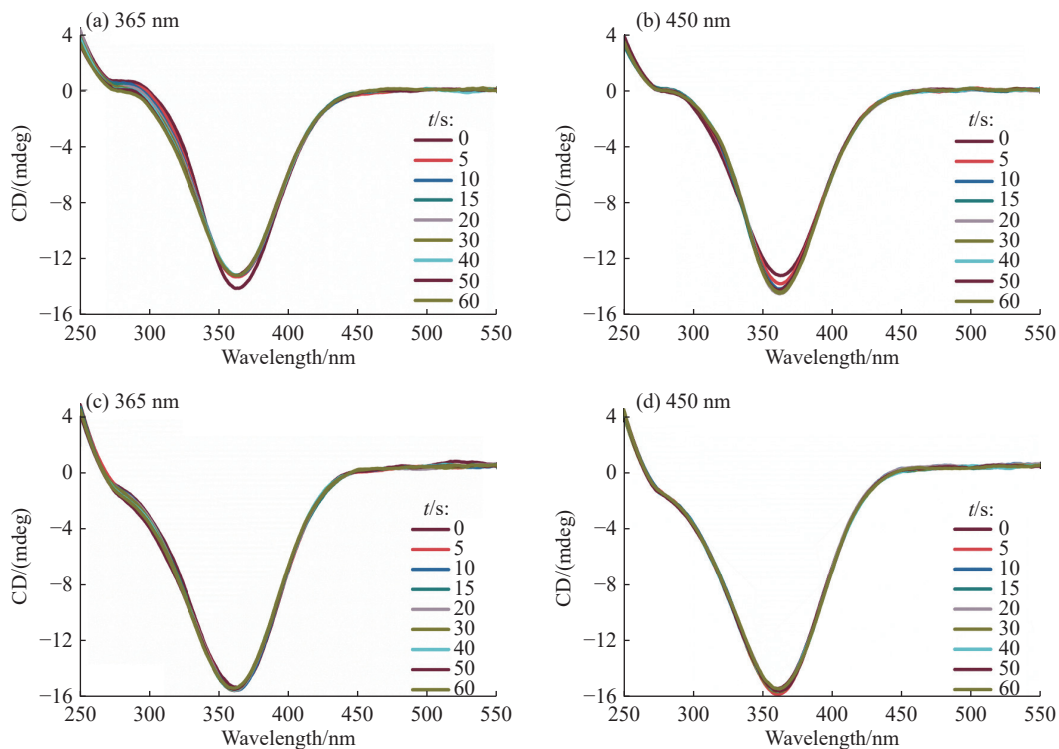
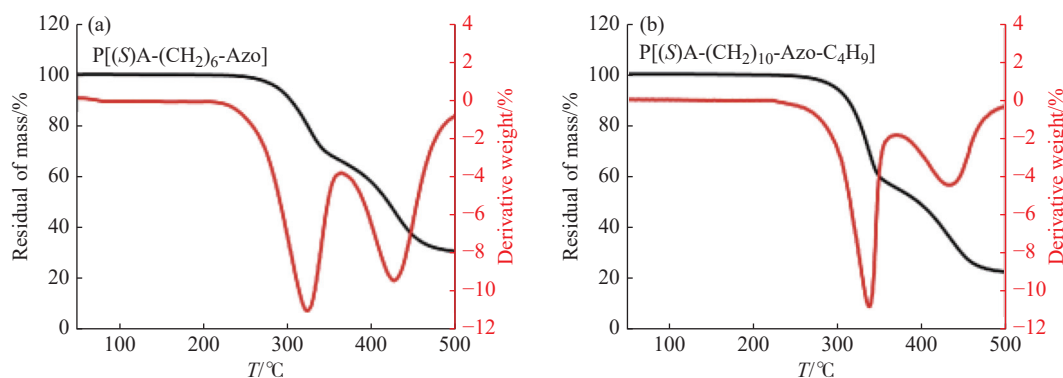
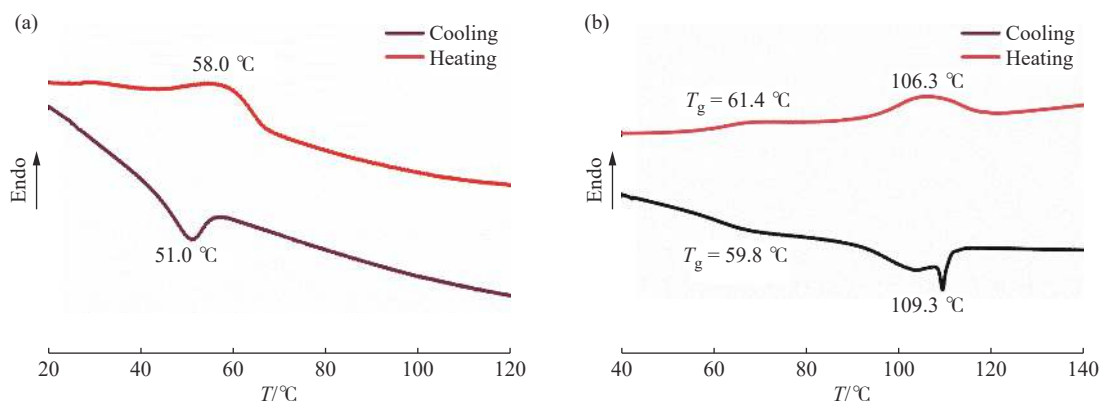


图 5 (a, b) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 溶液以及 (c, d) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 溶液经 365 nm 紫外光和 450 nm 蓝光照射不同时间的 CD 光谱

Fig. 5 CD spectra of (a, b) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] solution and (c, d) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] solution after 365 nm UV and 450 nm blue light irradiated for different time

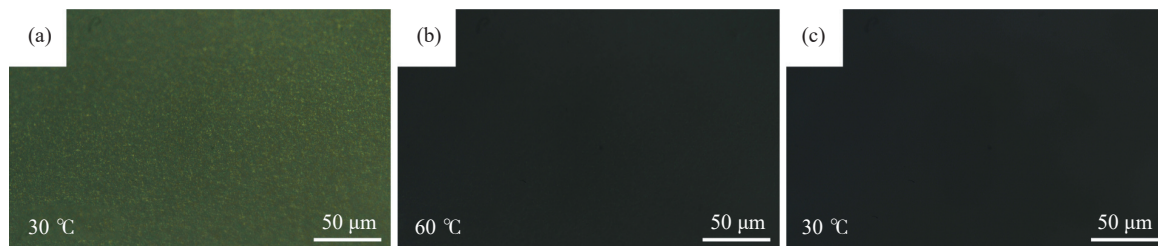
2.3 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜的液晶性能

为了详细研究聚合物薄膜的性质,分别对聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的热性能、相行为和液晶结构等进行了表征。通过热重测试表明所合成的手性聚炔基偶氮苯液晶聚合物具有良好的稳定性。聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 失重 5% 时的温度分别为 288 °C 和 297 °C (图 6)。P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 DSC 曲线如图 7 所示,降温曲线为消除热历史后的第一次降温曲线,升温曲线为降温后的第二次升温曲线。对于 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo], 51.0 °C 处的放热峰和 58.0 °C 处的吸热峰为晶体各向异性相和各向同性相之间的相转变峰。对于 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉], 在降温 and 升温过程中分别于 59.8 °C 和 61.4 °C 左右出现了玻璃化转变,此现象在 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 中没有出现,这与 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 更长的柔性间隔基和偶氮苯上的端基有关。在降温过程中, 109.3 °C 处的放热峰是从各向同性相到液晶相的相转变峰;在升温过程中, 106.3 °C 处的吸热峰是从液晶相到各向同性相的相转变峰。

图 6 (a) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 (b) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 TGA 曲线Fig. 6 TGA curves of (a) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] and (b) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]图 7 (a) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 (b) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 的 DSC 曲线Fig. 7 DSC curves of (a) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] and (b) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]

为了进一步确定聚合物是否能够形成液晶相以及液晶相的类型,利用液晶的双折射特征,在有控温热台的 POM 下对 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] (图 8) 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] (图 9) 聚合物薄膜进行了表征,观察温度变化后液晶织构的变化以及相应的相转变行为。对于 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo], 初始状态时于 30 °C 左右出现了晶体的各向异性光学特征 (图 8(a))。随着温度升高,晶体的各向异性光学特征逐渐消失,明亮的视野逐渐变暗,于 60 °C 左右视野完全变暗,转变为各向同性相 (图 8(b))。在温度下降过程中,不再出现具有各向异性光学特征的明亮视野,即使降到室温仍然呈现各向同性相 (图 8(c))。继续进行第二次升温,仍然一直呈现各向同性相。因此,只在第一次升温过程中观察到了从晶体的各向异性相到各向同性相的明显变化,在转变为各向同性相之后,无论降温还是升温视野不再发生变化。在降温过程中, P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 没有出现各向异性的光学特征,表明其没有液晶性,这可能是由于 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 的偶氮苯基团上缺少烷基链尾部,所以薄膜中偶氮苯很难规整排列形成有序液晶结构。

P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 在降温过程中于 90 °C 时聚合物薄膜仍然呈现各向同性相 (图 9(a))。继续降温视野逐渐明亮,于 80 °C 时保温 2 h 观察到清晰而有序的液晶织构,为近似胆甾相的焦锥织构,表明 P[(S)A-

图 8 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 在 (a) 升温过程中以及 (b, c) 降温过程中的 POM 图Fig. 8 POM images of P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] (a) during the heating process and (b, c) during the cooling process

$[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 薄膜可能形成了近似胆甾相的液晶(图 9(b))。降温至 70 °C, 呈现出类似晶体的各向异性光学特征, 表明可能发生从近似的胆甾相到各向异性晶体相的转变(图 9(c))。继续降温至 60 °C, 视野中呈现的光学特征仅发生微小变化(图 9(d))。降温至 50 °C 以后, 光学特征几乎不再变化(图 9(e、f))。相比之下, $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 具有更长的间隔基和偶氮苯基团上的端基, 这些烷基链会充当内部增塑剂, 协助液晶基元有序移动, 沿优选的方向进行取向排列形成液晶相, 因此降温过程中形成了近似胆甾相的液晶。

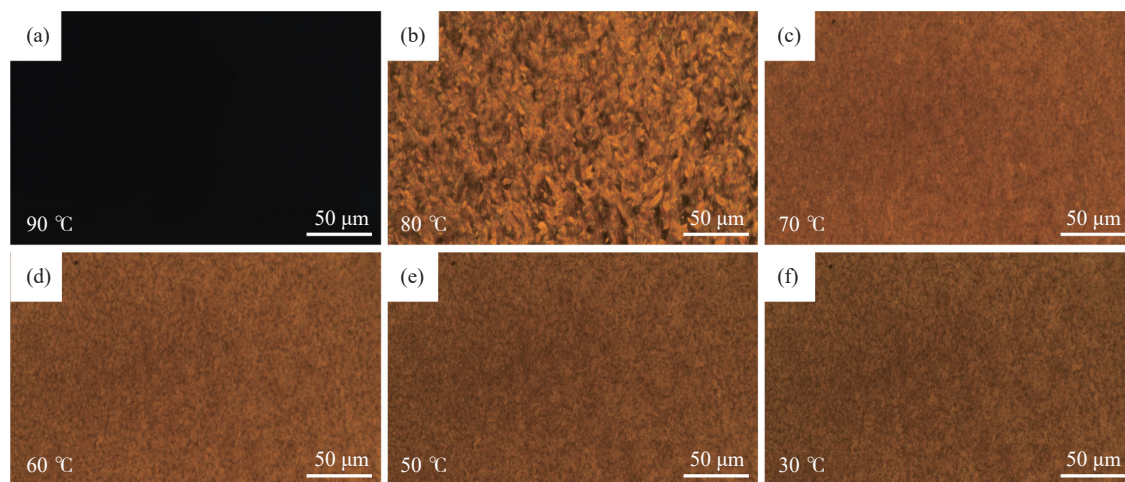


图 9 $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 在降温过程中的 POM 图

Fig. 9 POM images of $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ during the cooling process

2.4 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 和 $P[(S)A-(CH_2)_{10}-Azo-C_4H_9]$ 聚合物薄膜的手性光学性质

聚合物薄膜经过 365 nm 紫外光和 450 nm 蓝光照射不同时间后的 CD 光谱如图 10 所示。对于 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 薄膜, 紫外光照射前, 在 320 nm 处出现了正峰, 在 360 nm 处出现了负峰, 存在明显的双信号 Cotton 效应(图 10(a)), 表明聚合物 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 薄膜中存在手性, 并且反映了相邻手性链段跃迁偶极矩之间的激子耦合特征^[33]。这种分裂的 CD 信号可能是由薄膜中侧链偶氮苯发色团之间的协同作用导致的激子分裂^[34]。因为 CD 光谱显示出负的第一 Cotton 效应和正的第二 Cotton 效应(从长波长到短波长), 所以 2 个跃迁偶极子的螺旋感是左旋的, 即偶氮苯侧链呈现左旋螺旋排列, 并且聚合物主链也形成了以单一手性螺旋为主的螺旋结构。当聚合物 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 薄膜被 365 nm 紫外光照射时, 320 nm 和 360 nm 处的 CD 峰强度逐渐降低, 并且 320 nm 处的 CD 峰发生蓝移, 360 nm 处的 CD 峰发生略微红移, 这表明紫外光照射使薄膜中偶氮苯发生了由反式到顺式构型的光异构化转变, 聚合物主链和偶氮苯侧链形成的螺旋结构被破坏, 导致 CD 峰的强度降低。最终在照射 30 s 后 CD 强度几乎不变, 并且 320 nm 处的 CD 峰蓝移至 300 nm, 360 nm 处的 CD 峰红移至 365 nm, CD 峰没有完全消失, 表明聚合物主链和侧链仍然保持一定的螺旋结构。由 320 nm 到 300 nm 处 CD 峰的蓝移表明聚合物主链形成了更加紧密的螺旋, 波长越短, 主链的共轭长度越短。由 360 nm 到 365 nm 处 CD 峰的红移表明偶氮苯侧链形成了更加松散的螺旋, 波长越长, 侧链的共轭长度越长, 构象更加扩展。偶氮苯由棒状的反式构型到弯曲的顺式构型增加了主链的扭曲度, 但破坏了偶氮苯单元的紧密堆积, 使得主链形成紧密的螺旋、外侧链形成松散的螺旋。

对于 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 薄膜, 在紫外光照射后而蓝光照射前, 在 300 nm 处出现了弱的正峰, 在 365 nm 处出现了负峰, 存在明显的双信号 Cotton 效应。CD 光谱显示出负的第一 Cotton 效应和正的第二 Cotton 效应, 所以偶氮苯侧链呈现左旋螺旋排列, 并且聚合物主链形成了以单一手性螺旋为主的螺旋结构(图 10(b))。当聚合物 $P[(S)A-(CH_2)_6-Azo]$ 薄膜继续被 450 nm 蓝光照射时, 300 nm 和 365 nm 处的 CD 峰强度逐渐升高, 并且 300 nm 处的 CD 峰发生红移, 365 nm 处的 CD 峰发生蓝移, 这表明蓝光照射使薄膜中偶氮苯发生了由顺式到反式构型的光异构化转变, 聚合物主链和偶氮苯侧链被破坏的螺旋结构有所恢复, 导致 CD 峰的强度增加。最终在照射 15 s 后 CD 强度几乎不变, 并且 300 nm 处的 CD 峰红移至 320 nm, 365 nm 处的 CD 峰蓝移至 360 nm。然而, 相比紫外光照射前的初始状态, 320 nm 处 CD 峰的强度更低, 360 nm 处 CD 峰的强度更高, 表明聚合物主链的螺旋结构没有完全恢复, 空间位阻可能阻碍了主链的重排, 并且偶氮苯侧链的螺旋结构发生

了变化。由 300 nm 到 320 nm 处 CD 峰的红移表明, 聚合物主链恢复为更加紧密的螺旋, 由 365 nm 到 360 nm 处 CD 峰的红移表明, 偶氮苯侧链恢复为更加松散的螺旋, 这与偶氮苯由弯曲的顺式构型恢复到棒状的反式构型有关。

对于 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜, 紫外光照射前在 320 nm 出现了负峰, 在 380 nm 出现了正峰, 也存在明显的双信号 Cotton 效应, 表明聚合物 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜中也存在手性(图 10(c))。因为 CD 光谱显示出正的第一 Cotton 效应和负的第二 Cotton 效应, 所以 2 个跃迁偶极子的螺旋是右旋的, 即偶氮苯侧链呈现右旋螺旋排列, 并且聚合物主链也形成了以单一手性螺旋为主的螺旋结构。当聚合物 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜被 365 nm 紫外光照射时, 320 nm 和 380 nm 处的 CD 强度逐渐降低, 这表明紫外光照射使薄膜中偶氮苯发生了由反式到顺式构型的光异构化转变, 聚合物主链和偶氮苯侧链形成的螺旋结构被破坏, 导致 CD 峰的强度降低。最终在照射 40 s 后 320 nm 和 380 nm 的 CD 峰消失, 于 360 nm 重新出现了一个宽而弱的负峰, 并且 CD 强度几乎不变, 表明偶氮苯侧链的螺旋结构不再受紫外光照射的影响。这种手性信号的反转表明顺式偶氮苯诱导聚合物侧链形成了另一种螺旋结构, 聚合物主链的螺旋结构也被完全破坏。

对于 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜, 紫外光照射后而蓝光照射前, 仅在 360 nm 出现了宽而弱的负峰, 表明聚合物 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜中形成偶氮苯侧链的左旋螺旋排列结构(图 10(d))。当聚合物 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜继续被 450 nm 蓝光照射时, 首先 360 nm 负峰的 CD 强度逐渐升高, 并且发生蓝移, 然后 390 nm 再次出现了新的正峰, 并且 CD 峰发生蓝移, 强度不断升高, 这表明蓝光照射使薄膜中偶氮苯发生了顺式到反式构型的光异构化转变, 由顺式偶氮苯侧链形成的螺旋结构被破坏并且源自反式偶氮苯侧链和聚乙炔主链的被破坏的螺旋结构有所恢复, 导致 CD 峰的强度增加。最终在照射 60 s 后 CD 强度几乎不变, 并且 360 nm 的 CD 峰蓝移至 320 nm, 390 nm 的 CD 峰蓝移至 380 nm。相比紫外光照射前的初始状态, 320 nm 和 380 nm 处 2 个 CD 峰的强度更低, 表明聚合物主链和偶氮苯侧链的螺旋结构并没有完全恢复, 这可能是长的间隔基和偶氮苯上取代基的空间位阻限制了主链和侧链的重排。

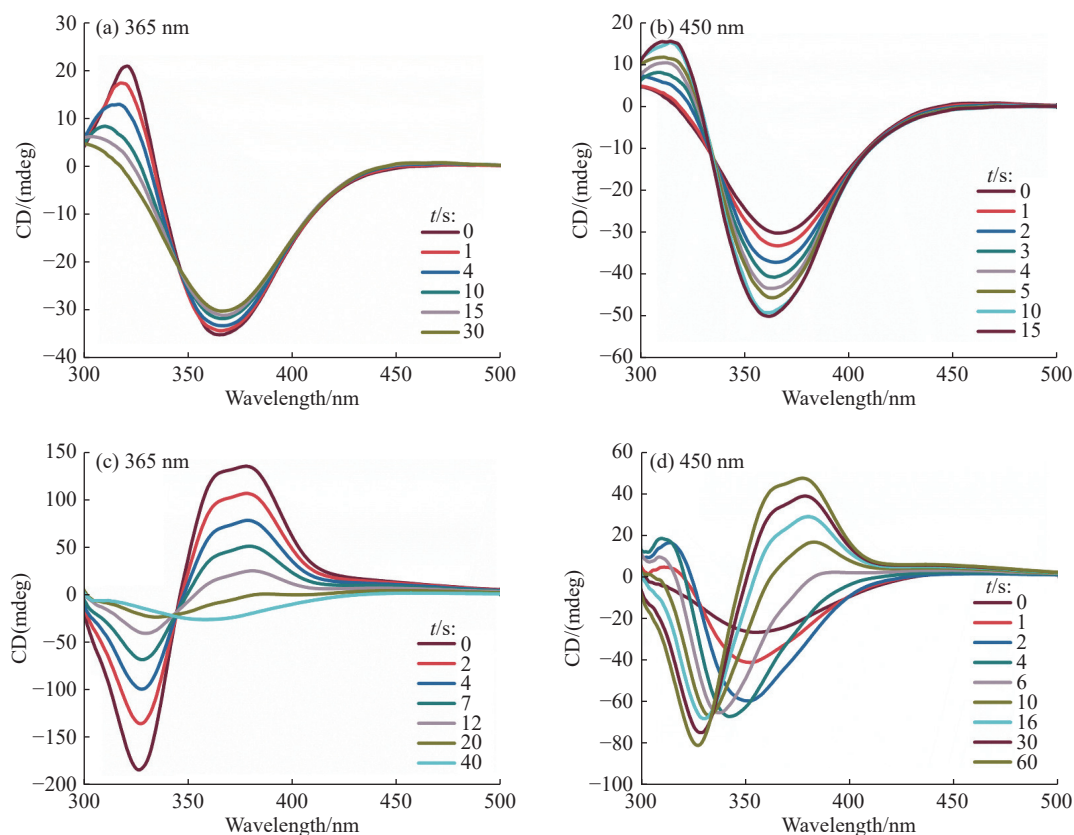


图 10 (a, b) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 薄膜以及 (c, d) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 薄膜经 365 nm 紫外光和 450 nm 蓝光照射不同时间的 CD 光谱

Fig. 10 CD spectra of (a, b) P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] film and (c, d) P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] film after 365 nm UV and 450 nm blue light irradiated for different time

与聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 在溶液中测得的 CD 光谱相比, 薄膜的 CD 光谱明显不同, 存在着双峰, 这可能是由于在薄膜中聚合物进行了规整排列, 分子链之间的有序堆积形成了特定结构, 聚合物主链和偶氮苯侧链都形成了以单一手性螺旋为主的螺旋结构。将两种聚合物薄膜的 CD 光谱进行比较, CD 峰的符号、位置和强度大不相同, 这与在薄膜中 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 不能形成液晶相, 而 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 能形成组织良好的近似胆甾相的液晶有关。这种有序排列和堆积方式的差异对聚合物螺旋结构的形成有巨大影响, 螺旋方向和螺旋节距会发生变化, 因此手性信号也会有所不同。在紫外光和蓝光照射后, 聚合物薄膜 CD 峰的强度和位置也发生明显变化, 表明聚合物螺旋排列形成的有序结构发生变化, 导致手性信号也随之发生变化。尽管手性中心离偶氮苯较远, 但在薄膜中由于聚合物链的有序堆积, 排列相对较为紧密, 各个基团之间相互影响, 因此偶氮苯与手性部分的相互作用导致光异构化会影响聚乙炔主链和侧链的螺旋排列, 偶氮苯的光响应特性影响了 Cotton 效应和手性信号的表达, 最终导致紫外光照射后 CD 峰强度的降低和位置的迁移以及蓝光照射后 CD 峰强度的升高和位置的恢复。

3 结 论

(1) 在催化剂 [Rh(nbd)Cl]₂ 和助催化剂 Et₃N 的共同作用下, 聚合间隔基长度不同的 S 构型手性炔基偶氮苯单体, 制备得到了主链为聚乙炔、侧链为带有不同长度烷基链的侧链型手性偶氮苯聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 和 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉]。

(2) 在降温过程中, 聚合物 P[(S)A-(CH₂)₆-Azo] 没有形成液晶相, 而聚合物 P[(S)A-(CH₂)₁₀-Azo-C₄H₉] 则呈现近似胆甾相的液晶, 2 种聚合物薄膜均具有双信号 Cotton 效应。

(3) 具有紫外光响应手性特征的聚乙炔基偶氮苯薄膜在紫外光照射下能够产生手性吸收信号的变化, 可被 CD 光谱仪监测。掺杂后的薄膜可望产生光-电效应, 能够在紫外光照射下产生电流信号的变化, 制成多重响应器件。

参考文献:

- [1] YASHIMA E, OUSAKA N, TAURA D, SHIMOMURA K, IKAI T, MAEDA K. Supramolecular helical systems: Helical assemblies of small molecules, foldamers, and polymers with chiral amplification and their functions [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(22): 13752-13990.
- [2] CORNELISSEN J J L M, ROWAN A E, NOLTE R J M, SOMMERDIJK N A J M. Chiral architectures from macromolecular building blocks [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(12): 4039-4070.
- [3] HEMBURY G A, BOROVKOV V V, INOUE Y. Chirality-sensing supramolecular systems [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(1): 1-73.
- [4] NAKANO T, OKAMOTO Y. Synthetic helical polymers: Conformation and function [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(12): 4013-4038.
- [5] 李淑芳, 石珍旭, 甘霖, 黄进. 纤维素纳米晶材料构建策略的进展 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(3): 221-235.
LI S F, SHI Z X, GAN L, HUANG J. Progress and prospects on construction strategies of cellulose nanocrystals-based materials [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(3): 221-235.
- [6] CRASSOUS J. Chiral transfer in coordination complexes: Towards molecular materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(3): 830-845.
- [7] WANG Y, XU J, WANG Y, CHEN H. Emerging chirality in nanoscience [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2930-2962.
- [8] MA W, XU L, DE MOURA A F, WU X, KUANG H, XU C, KOTOV N A. Chiral inorganic nanostructures [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(12): 8041-8093.
- [9] LIU M H, ZHANG L, WANG T Y. Supramolecular chirality in self-assembled systems [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(15): 7304-7397.
- [10] WANG H, BISOYI H K, URBAS A M, BUNNING T J, LI Q. Reversible circularly polarized reflection in a self-organized helical superstructure enabled by a visible-light-driven axially chiral molecular switch [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(20): 8078-8082.
- [11] 马晨, 黄晓宇. 聚肽均聚物/嵌段共聚物自组装构建手性纳米环 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(6): 519-521.
MA C, HUANG X Y. Cooperative self-assembly of polypeptide homopolymer/block copolymer into helical nanotoroids [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(6): 519-521.

- [12] 郭玉权, 贺子翔, 程笑笑, 张弓, 缪腾飞, 张伟. 非手性液晶聚合物中超分子手性结构的诱导与光照固定 [J]. 功能高分子学报, 2023, 36(1): 21-30.
GUO Y Q, HE Z X, CHENG X X, ZHANG G, MIAO T F, ZHANG W. Induction and photo-locking of supramolecular chiral structures in achiral liquid crystalline polymers [J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(1): 21-30.
- [13] XU P, GAO L, CAI C, LIN J, WANG L, TIAN X. Helical toroids self-assembled from a binary system of polypeptide homopolymer and its block copolymer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(34): 14281-14285.
- [14] MATEOS-TIMONEDA M A, CREGO-CALAMA M, REINHOUDT D N. Supramolecular chirality of self-assembled systems in solution [J]. Chemical Society Reviews, 2004, 33(6): 363-372.
- [15] HWANG M, YEOM B. Fabrication of chiral materials in nano- and microscale [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(3): 807-817.
- [16] POP F, ZIGON N, AVARVARI N. Main-group-based electro- and photoactive chiral materials [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(14): 8435-8478.
- [17] LI M C, OUSAKA N, WANG H F, YASHIMA E, HO R M. Chirality control and its memory at microphase-separated interface of self-assembled chiral block copolymers for nanostructured chiral materials [J]. ACS Macro Letters, 2017, 6(9): 980-986.
- [18] GAO M, WANG Z, ZHANG X, HAO X, QIN W. Spin-photon coupling in organic chiral crystals [J]. Nano Letters, 2019, 19(12): 9008-9012.
- [19] YASHIMA E, MAEDA K, IIDA H, FURUSHO Y, NAGAI K. Helical polymers: Synthesis, structures, and functions [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 6102-6211.
- [20] SUÁREZ-PICADO E, QUIÑOÁ E, RIGUERA R, FREIRE F. Chiral overpass induction in dynamic helical polymers bearing pendant groups with two chiral centers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(11): 4537-4543.
- [21] YASHIMA E, MAEDA K, FURUSHO Y. Single- and double-stranded helical polymers: Synthesis, structures, and functions [J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41(9): 1166-1180.
- [22] LI Y, WANG J, LI Y, LUO J, LIU F, CHEN T, JI Y, YANG H, WANG Z, ZHAO Y. Attenuating uncontrolled inflammation by radical trapping chiral polymer micelles [J]. ACS Nano, 2023, 17(13): 12127-12139.
- [23] LIU Z, LYU J, DING Y, BAO Y, SHENG Z, SHI N, ZHANG X. Nanoscale kevlar liquid crystal aerogel fibers [J]. ACS Nano, 2022, 16(9): 15237-15248.
- [24] 王永秀, 赵崇浩, 陶鑫峰, 林绍梁. 环形偶氮苯功能化聚类肽的合成与自组装 [J]. 功能高分子学报, 2024, 37(1): 5-14.
WANG Y X, ZHAO C H, TAO X F, LIN S L. Synthesis and self-assembly of azobenzene-functionalized cyclic polypeptoids [J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(1): 5-14.
- [25] NASAJPOUR A, MOSTAFAVI A, CHLANDA A, RINOLDI C, SHARIFI S, JI M S, YE M, JONAS S J, SWIESZKOWSKI W, WEISS P S, KHADEMOSSEINI A, TAMAYOL A. Cholesteryl ester liquid crystal nanofibers for tissue engineering applications [J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(9): 1067-1073.
- [26] ORODEPO G O, GOWD E B, RAMAKRISHNAN S. Periodically spaced side-chain liquid crystalline polymers [J]. Macromolecules, 2020, 53(20): 8775-8786.
- [27] 李君炜, 宋俊, 曹乐乐, 邵程浩, 石宇飞. 联苯类液晶改性纤维素膜的制备及其抗紫外性能 [J]. 功能高分子学报, 2023, 36(2): 153-159.
LI J W, SONG J, CAO L L, SHAO C H, SHI Y F. Preparation and UV resistance of biphenyl liquid crystal modified cellulose film [J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(2): 153-159.
- [28] 周正峰, 王猛. 电驱动碳黑/液态金属/液晶弹性体复合薄膜 [J]. 功能高分子学报, 2022, 35(4): 357-364.
ZHOU Z F, WANG M. Electro-driven carbon black/liquid metal/liquid crystal elastomer composite film [J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(4): 357-364.
- [29] CHENG X, MIAO T, QIAN Y, ZHANG Z, ZHANG W, ZHU X. Supramolecular chirality in azobenzene-containing polymer system: Traditional postpolymerization self-assembly versus in situ supramolecular self-assembly strategy [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(17): 6186.
- [30] SUN Y J, CHENG X X, MIAO T F, MA H T, ZHANG W, ZHU X L. Reversible CO₂-, photo- and thermo- triple responsive supramolecular chirality of Azo-containing block copolymer assemblies prepared by polymerization-induced chiral self-assembly [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 40(1): 56-66.
- [31] SADATI M, MARTINEZ-GONZALEZ J A, COHEN A, NOROUZI S, GUZMÁN O, DE PABLO J J. Control of monodomain polymer-stabilized cuboidal nanocrystals of chiral nematics by confinement [J]. ACS Nano, 2021, 15(10): 15972-15981.
- [32] WOOD S M, FELS J A J, ELSTON S J, MORRIS S. M. Wavelength tuning of the photonic band gap of an achiral nematic liquid crystal filled into a chiral polymer scaffold [J]. Macromolecules, 2016, 49(22): 8643-8652.
- [33] LIU J H, YAN J J, CHEN E Q, LAM J W Y, DONG Y P, LIANG D H, TANG B Z. Chain helicity of a poly(phenylacetylene) with chiral centers between backbone and mesogenic groups on side chains [J]. *Polymer*, 2008, 49(16): 3366-3370.
- [34] QU J, JIANG F, CHEN H, SANDA F, MASUDA T. Synthesis and photoisomerization of poly(1-methylpropargyl ester)s carrying azobenzene moieties [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(18): 4749-4761.