

# 具有聚集诱导发光性质的液晶材料研究进展

孔翔飞, 俞建文, 宫宏康, 姚威, 王桂霞\*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西矿业与环境科学实验中心, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 介绍了四苯基乙烯类、二苯基丙烯腈类、二苯基乙炔类、聚集诱导发光分子修饰的苯并菲类以及其他的具有聚集诱导发光性质的液晶材料, 重点阐述了它们的聚集诱导发光性质和液晶自组装性质, 并说明了各自的构效关系。综合文献报道可知: 将发光液晶材料应用在光电器件上能极大地节约成本和减少能耗。最后指出, 在合成该类发光液晶材料时, 需合理地利用聚集诱导发光基团和液晶基团, 且研究重点应集中在此类材料发光机理的研究和应用范围的拓展上。

**关键词:** 聚集诱导发光; 液晶; 构效关系; 光电材料

**中图分类号:** O625 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)02-0181-09

## Research Progress of Liquid Crystal with Aggregation-Induced Emission

KONG Xiang-fei, YU Jian-wen, GONG Hong-kang, YAO Wei, WANG Gui-xia\*

(Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

**Abstract:** Tetraphenylethene, diphenylacrylonitrile, diphenylacetylene, triphenylene decorated with aggregation-induced emission (AIE) and other liquid crystal materials are introduced. Their AIE and liquid crystal properties are mainly described and their structure-activity relationship is also illustrated. Literatures reported show the use of light-emitting liquid crystal materials in optoelectronic devices can greatly reduce costs and energy consumption. Finally, it is pointed out that in the synthesis of such luminescent liquid crystal materials, it is necessary to reasonably utilize AIE and liquid crystal groups and the future study should focus on the luminous mechanism of such materials and their extension of the application range.

**Key words:** aggregation-induced emission; liquid crystal; structure-activity relationship; optoelectronic materials

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (11364013); Project of Education Department of Guangxi Province (KY2015YB129); Opening Fund of Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto Chemical Functional Materials (EMFM20162202) and the Startup Foundation for Doctor of Guilin University of Technology

液晶材料因具有晶体的各向异性和液体的流动性, 在光电材料领域有着重要的应用<sup>[1]</sup>。然而, 液晶分子和大多数发光基团一样, 在聚集时会出现荧光淬灭现象(Aggregation-Caused Quenching, ACQ); 若通过简单的化学修饰, 使其在聚集态或结晶态时能够自发光, 将极大地拓展这类材料的应用范围并优化光电器件<sup>[2]</sup>。

2001年, 唐本忠<sup>[3]</sup>课题组发现硅杂环戊二烯(Silole)衍生物具有聚集发光现象, 并将这种现象定义为聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)。2003年, Chen<sup>[4]</sup>等在研究聚集诱导发光现象的发光机理时认为, 随着向有机相中加入不良溶剂, Silole衍生物在有机相中浓度不断增大, 分子内旋转受限而引起聚集发光。2014年, Leung<sup>[5]</sup>等通过量子

收稿日期: 2018-05-07; 定用日期: 2018-08-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180326

基金项目: 国家自然科学基金项目(11364013); 广西教育厅项目(KY2015YB129); 广西电磁化学功能物质重点实验室(开放基金EMFM20162202); 桂林理工大学博士启动基金项目

作者简介: 孔翔飞(1975—), 男, 副教授, 博士。联系人: 王桂霞(1976—), 女, 副教授, E-mail: 2010033@glut.edu.cn。

化学计算发现分子的振动和转动都会影响其 AIE 性质,故将原因总结为分子内运动受限。2017 年, Qian<sup>[6]</sup> 等研究染料分子的荧光强度与黏度的关系时发现,通过抑制 Kasha 规则可更好地解释 AIE 现象。AIE 现象的发现以及广泛而深入的研究,体现了自主创新与概念创新的重要性<sup>[7]</sup>,唐本忠研究团队也因此获得 2017 年度国家自然科学奖一等奖。目前,具有 AIE 性质的分子主要有 Silole 类衍生物、四苯基乙烯 (Tetraphenylethene, TPE) 类衍生物、二苯基丙烯腈类衍生物和二苯基乙炔类衍生物等<sup>[8-9]</sup>。

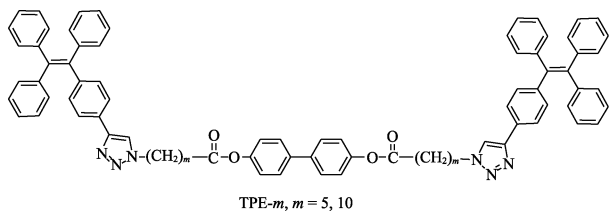
尽管研究者还不能完全解释清楚 AIE 现象的发光机理,但是将 AIE 基团适当地引入液晶分子中,可得到既有 AIE 性质又有液晶性质的材料。研究报告表明, AIE 性质的液晶材料主要应用在有机发光二极管<sup>[10-12]</sup>、液晶显示屏<sup>[13]</sup>、一维半导体材料<sup>[14]</sup>和光存储<sup>[15]</sup>等方面。本文综述了十多年来报道的具有 AIE 性质的液晶材料,并对不同类型的 AIE 液晶分子进行了分类,比较它们各自的优势,讨论其潜在应用价值,最后对此类材料的发展前景做了展望。

## 1 具有聚集诱导发光性质的四苯基乙烯类液晶

TPE 类衍生物的合成,通常使用 McMurry 偶联反应来实现,在  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}$  催化剂的作用下,因侧链的不同,其产率各不相同<sup>[16]</sup>;在  $n\text{-BuLi}$  催化剂作用下,其合成条件比较苛刻<sup>[17]</sup>。TPE 类衍生物分子突出的特点是 4 个苯环都连接在一个双键上,故其空间位阻很大,使得其呈现出螺旋桨式结构,因而具有 AIE 性质。大量研究表明, TPE 类衍生物在光电器件、超分子组装等领域表现出诸多优点<sup>[18-19]</sup>。

### 1.1 四苯基乙烯类小分子发光液晶

TPE 类小分子衍生物是研究最多的 AIE 分子之一, Yuan<sup>[20]</sup> 等将两分子 TPE 通过联苯两端的烷基链连接起来合成 TPE- $m$  ( $m=5, 10$ ), 结构如下所示:

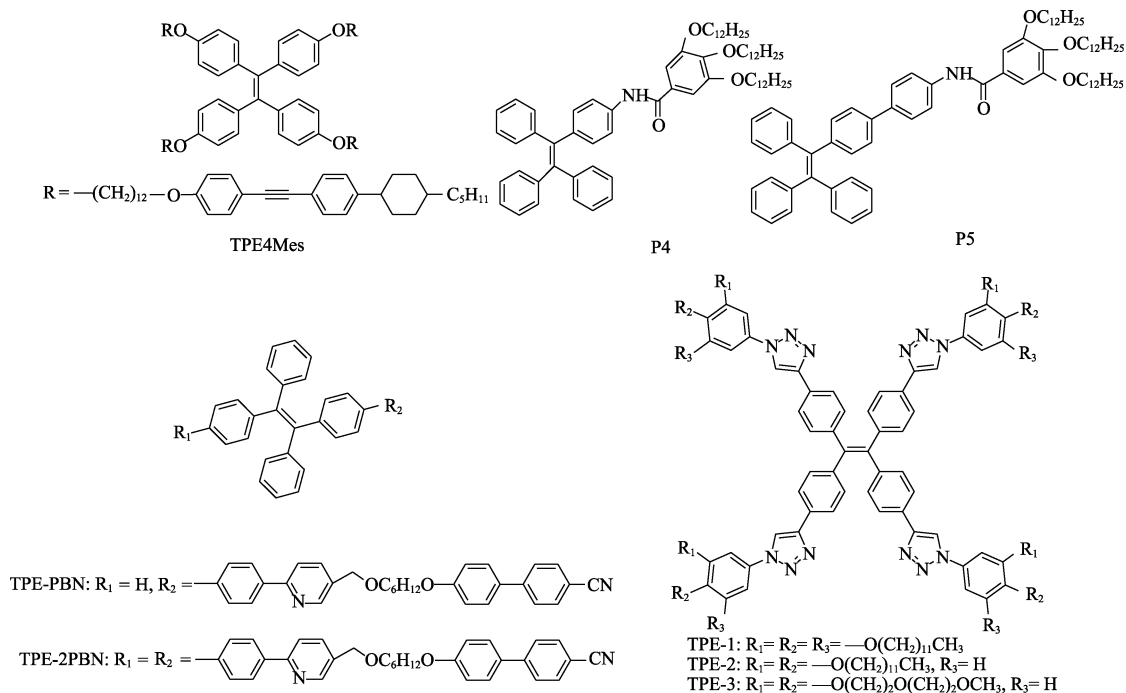


研究发现,在 THF/ $\text{H}_2\text{O}$  体系中当水的体积分数 ( $f_w$ ) 为 90% 时, TPE-5 表现出典型的 AIE 性质,其荧光强度达到最大。尽管研究者对其液晶性质进

行测定时,并未发现液晶性质,但是由于其分子间强的相互作用,它们表现出一定的自组装性质。将 TPE-5 从热 THF 中冷却下来形成沉淀物,利用扫描电镜和透射电镜观察发现其自组装成螺旋纤维纳米结构。对比 TPE-5 和 TPE-10 发现,柔性链在形成螺旋纳米聚集体中起着至关重要的作用。利用 TPE- $m$  ( $m=5, 10$ ) 这种优良的自组装性质,能制备出具有特定结构的高效率荧光纳米纤维,这些纳米纤维可应用在光电和生物器件上。

Yuan<sup>[21]</sup> 等又报道了 TPE 类四取代的半刚性侧链分子 TPE4Mes, 该分子具有 AIE 性质。在偏光显微镜 (POM) 下观察, TPE4Mes 在冷却过程中,分别在 190 和 100  $^{\circ}\text{C}$  出现两个不同的液晶相;差示扫描量热仪 (DSC) 测试结果表明,在 190  $^{\circ}\text{C}$  时有尖峰出现,这也说明了其在 190  $^{\circ}\text{C}$  存在相变。进一步说明外围柔性侧链在形成液晶相中起关键作用。Zhao<sup>[22]</sup> 等报道了具有刚性链结构的四取代的 TPE 类苯炔衍生物,其分子式类似于 TPE4Mes。结晶态时测得其荧光发光的量子产率 ( $\Phi_f$ ) 为 21.9%, 将该物质制备成显示屏,不同角度的入射光可以改变屏幕的显示图案;当施加电压时,屏幕上的图案都会消失,这将在防伪方面有很大的应用前景。

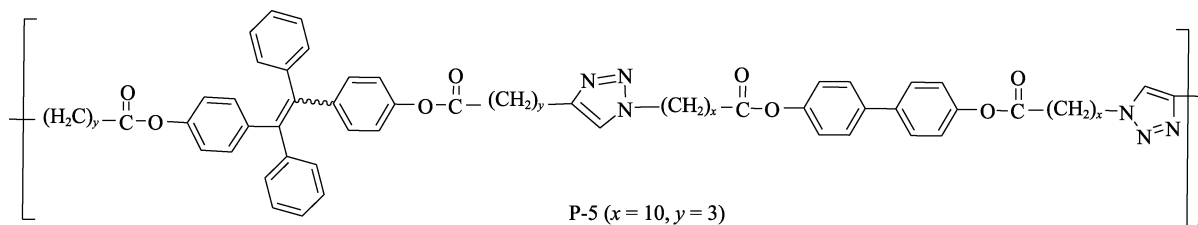
Luo<sup>[23]</sup> 等设计合成了通过酰胺键连接的单取代的 TPE 类物质 P4、P5, 并对它们的 AIE 性质和液晶性质做了研究。在 THF/ $\text{H}_2\text{O}$  溶剂体系下研究其 AIE 性质,当  $f_w=90\%$  时, P4、P5 的荧光强度分别是在纯 THF 中的 44 倍和 101 倍。因此,它们具有较强的 AIE 性质,这可以归结于四苯基乙烯螺旋桨式的结构和其带来的位阻效应。同时发现 P4、P5 还会产生凝胶诱导发光增强效应。P4、P5 的熔点和清亮点分别是 85、122 和 99、128  $^{\circ}\text{C}$ , 它们在较宽的温度范围内都有稳定的液晶相。另外,这两个化合物都具有热致变色、压致变色的性质,故可作为外部刺激响应材料。Wang<sup>[24]</sup> 等制备和表征了两种新型的 AIE 液晶分子 TPE-PBN 和 TPE-2PBN。虽然这两种化合物都具有简单的分子结构,但均表现出液晶性质。它们在固体状态下发出强烈的蓝光,  $\Phi_f$  分别为 71% 和 83%。基于 TPE-PBN 掺杂的 OLED 器件的外量子效率为 4.1%, 这在同类 AIE 分子制备的蓝光 OLED 器件中是较高的。Bui<sup>[25]</sup> 等报道了一系列不同侧链的 TPE- $n$  ( $n=1, 2, 3$ ) 类化合物。结果表明,此类物质表现出优异的液晶性质,而且这种流动性会限制非辐射跃迁和更有利于形成聚集体,这也为 AIE 机理的研究提供了新的途径。



## 1.2 四苯基乙烯聚合物类发光液晶

在 AIE 液晶分子的研究中, 关于聚合物类 AIE 液晶材料的报道较少, 其性质有待进一步探索。目前, Yuan<sup>[26]</sup>等合成了不同烷基链连接的具有 AIE 性质的液晶高聚物, 其中分子 P-5 具有液晶性质和 AIE 性质。而且这类聚合物的分解温度在 346~

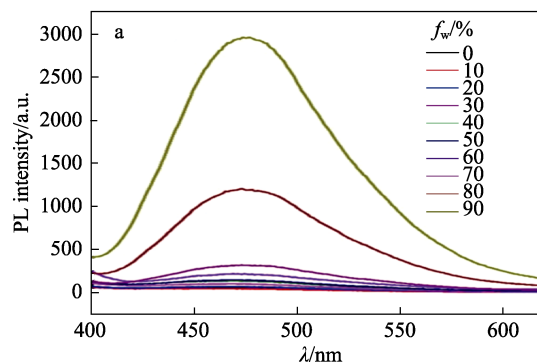
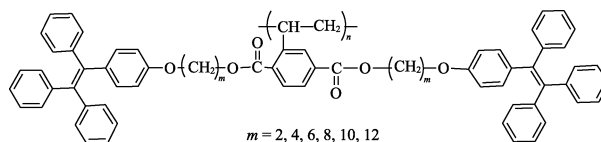
406 °C 之间, 并且都有液晶相。当  $y=0$  时, 由于其以刚性链为主, 故为向列相液晶; 当  $y$  为整数时, 由于烷基链过长, 能形成较好的堆积, 所以形成近晶相液晶。因此, 进行合理的分子设计, 可控制液晶分子的堆积方式, 以便更好地应用在光电器件中。



谌烈<sup>[27]</sup>等在研究聚合物发光液晶时, 设计合成了“甲壳虫”型的三联苯液晶聚合物, 发现其单体具有互变手性近晶 C 相, 而聚合物则呈现互变的手性近晶 A 相液晶行为, 同时表现出聚集诱导发光增强效应 (Aggregation-Induced Enhanced Emission, AIEE)。手性三联苯液晶基元赋予了单体和聚合物良好的手性液晶行为, 使聚合物呈现出很高的热稳定性和良好的发光性能。

Guo<sup>[28]</sup>等也设计合成了两分子 TPE 连接的“甲壳虫”型发光液晶聚合物 Pms。实验结果表明, 其 AIE 性质和液晶性质随分子间烷基链长度的变化比较显著, P6 表现出较好的 AIE 性质 (图 1a、b)。随着中间烷基链长度的增加, 玻璃化温度 ( $T_g$ ) 逐渐降低, Pms 由近晶 A 相 (Pms,  $m = 2, 4, 6$ ) 转变成六方柱状相 (Pms,  $m = 8, 10, 12$ ) (图 1c)。因此, 在此类“甲壳虫”型发光液晶的设计中, 可通过调

节中间烷基链的长度来改变物质的自组装性质。



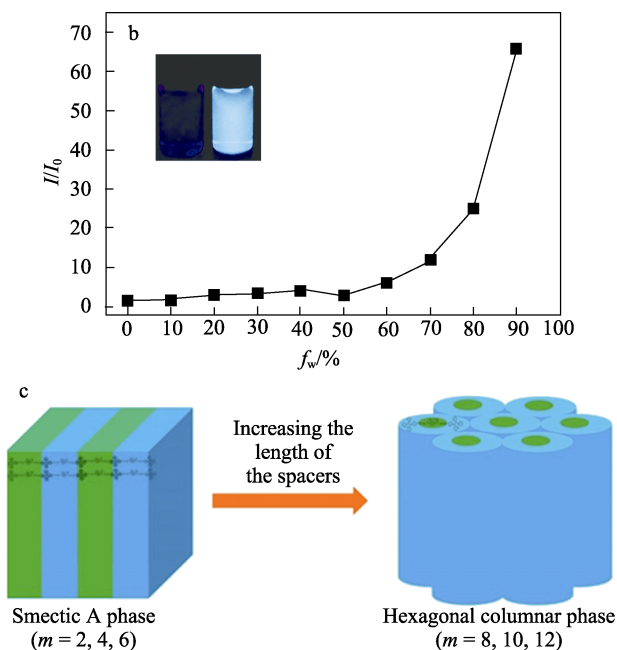


图 1 P6 在不同  $f_w$  下的荧光图 (a), 荧光峰值透光率图 (b), 内置图为紫外灯下的 P6 ( $f_w=0$  和 90%); 聚合物 Pms 相转变图 (c) [28]

Fig. 1 Emission spectra (a) and emission peaks value ( $I/I_0$ ) (b) in different THF/H<sub>2</sub>O of P6, the inset photos ( $f_w=0$  and 90%) was taken under UV light; Phase transition picture of Pms (c) [28]

总之, TPE 作为 AIE 分子中的“明星”分子, 拥有优异的发光性能。在利用它作为 AIE 单元合成发光液晶分子时, 必须保证 TPE 衍生物单体时就具有典型的 AIE 性质, 即随着不良溶剂的加入, 其荧光强度不断增强。例如, 在分子 TPE4Mes 中, 与 TPE 单元直接相连的为烷氧基链, 并非其他刚性链或芳香环, 研究者通过荧光光谱发现, TPE4Mes 分子中真正的发光单元为二苯乙炔单元, TPE 单元并未表现出 AIE 现象。但是在 TPE 聚合物中, 分子 P-5 和分子 Pms 中 TPE 单元也与烷氧基链直接连接, 仍然表现出了优良的 AIE 性质。说明 TPE 类小分子和 TPE 聚合物在自组装过程中会表现出差异, 从而影响各自的发光性能。

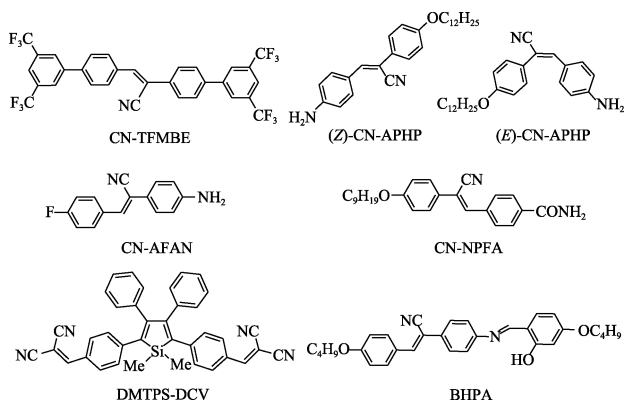
## 2 具有聚集诱导发光性质的二苯基丙烯腈类液晶

在 AIE 分子的设计合成中, 研究者发现在乙烯双键中引入氰基可大大避免发生 ACQ 现象。2006 年, Tong [29] 等报道了具有 AIE 性质的二苯基丙烯腈类发光液晶分子 CN-TFMBE, 它形成的凝胶纤维导致聚集荧光增强, 且在电场的作用下可以稳定地光致发光。

Lu [30] 等通过引入氰基合成了具有 AIE 性质的

液晶分子 CN-APHP, 并发现其存在顺反异构现象。实验结果表明, 顺式构象 (*Z*)-CN-APHP 是具有共面结构的棒状分子, 而反式结构 (*E*)-CN-APHP 由于位阻过大, 在聚集态时是一种扭曲结构。陆红波 [31] 等还报道了类似的分子 PHPA。PHPA 在固态时发出较强的绿光, 说明其具有 AIE 性质; 在升温至 160 °C 时, POM 下可观察到粒状织构液晶的近晶相。为了进一步研究 PHPA 的光学性能, 将其制成取向膜, 测试它具有发光各向异性; 若将 PHPA 应用于液晶显示, 将简化器件结构, 提高显示技术。Lu [32] 等将合成的 CN-AFAN 制作了一种液晶电开关, 其在安全显示设备上有应用价值。

Sha [33] 等报道了一种新型的发光液晶分子 CN-NPFA。CN-NPFA 在固态中表现出较强的荧光, 在 DMF/H<sub>2</sub>O 体系中, 它的最大荧光强度是  $f_w=40\%$  时, 并未表现出典型的 AIE 性质。研究者利用具有取向层的面内电场, 使得该分子形成了良好的液晶膜, 具有较高的荧光量子产率, 说明这种器件在光电领域有一定应用价值。Wang [34] 等的设计思路是利用 AIE 分子丙烯腈去修饰 Silole 衍生物合成了 DMTPS-DCV, 并将其应用在激光发射领域, 发现它具有高的光稳定性和很好的发光性能, 还克服了其他染料和液晶的低溶解性的缺点。白向阳 [35] 等合成了席夫碱修饰的具有 AIE 性质的液晶分子 BHPA。它在 THF/H<sub>2</sub>O 体系下发光增强, 表现出 AIE 效应。通过 DSC 和 POM 发现, BHPA 最高分解温度在 400 °C 以上; 在升温过程中, 其有 3 个吸热峰, 降温时有两个放热峰, 当温度升至 180 °C 时, 形成了鱼鳞形织构。



Park [36] 等报道了具有典型 AIE 性质的液晶分子 GCS, 其在纯 THF 中几乎不发光, 在聚集时表现出 AIE 性质; 利用 POM 观察到化合物 GCS 从 85 °C 冷却到 30 °C 时, 出现扇形织构 (图 2a), 说明其形成柱状相; 将其继续冷却到室温时, 形成结晶 (图 2b)。将 GCS 应用到液晶薄膜中, 研究发现它具有

光致相变的性质, 而且可以发生较大的能量转移。因此, 它可作为光响应器件。

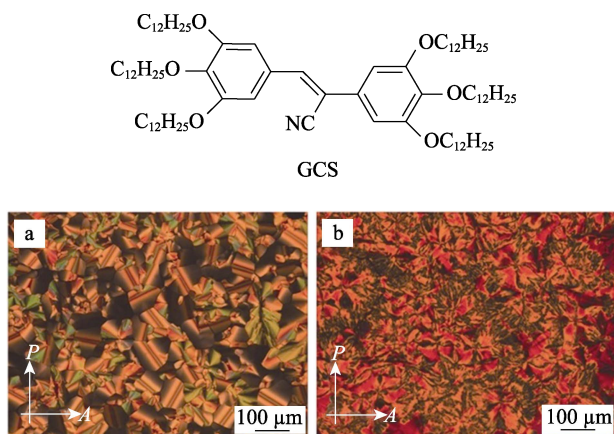


图 2 化合物 GCS 冷却到 30 °C 时的 POM 图 (a); GCS 冷却到室温下的 POM 图 (b) [36]

Fig. 2 POM texture of compound GCS obtained at 30 °C (a) and RT (b) during cooling [36]

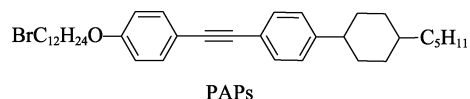
在设计合成二苯基丙烯腈类分子过程中, 研究者也对一些分子的发光机理进行了探究。Zhu [37] 等报道了在萘湾位取代的二苯基丙烯腈衍生物, 实验结果表明, 其在 125~190 °C 为盘状液晶。光物理性质的研究表明, 其在 480 nm 处激发的荧光强度随 THF/H<sub>2</sub>O 体系中水含量的增加而迅速降低。当激发波长为 330 nm 时, 它的荧光强度随水含量的增加而增强, 在  $f_w=40\%$  时达到峰值, 荧光强度增加 10 倍, 可认为二苯基丙烯腈和萘核之间存在能量共振转移, 导致荧光增强。Shi [38] 等同样研究了二苯基丙烯腈类 AIE 分子的发光机理, 结果表明, 对于该体系若在液体溶液中能发光的化合物, 其聚集时发光并不明显。研究者从电子转移、分子内及分子间作用力、H 或 J 聚集体形成等多因素出发来解释二苯基丙烯腈类分子的发光性质。

通过已报道的二苯基丙烯腈类文献可知, 此类分子的合成路线简单, 在合成过程中, 可进行支链修饰或与其他单元连接以得到所期望的性质。此类材料具有优异的发光性质, 是主要的发光材料。另外二苯基丙烯腈类分子, 因其易形成向列相液晶, 故主要应用在液晶显示方面。

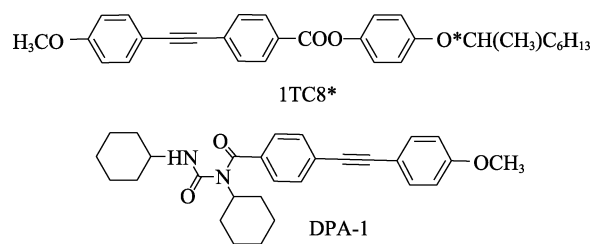
### 3 具有聚集诱导发光性质的二苯基乙炔类液晶

对于二苯基乙炔类衍生物的合成, 一种是引入不同的烷氧基侧链, 以调整液晶相变化; 另外也可以通过引入其他的共轭基团, 来调整此类分子的发光范围, 有助于合成不同的荧光材料。另外二苯基

乙炔类衍生物是典型的棒状液晶分子, 随后的研究发现, 它也具有 AIE 性质。因此, 可同时作为液晶单元和 AIE 单元用于发光液晶分子的设计。Chen [39] 等对二苯基乙炔侧链进行简单地修饰, 得到棒状结构的二苯基乙炔衍生物 PAPs。在 THF/H<sub>2</sub>O 溶剂体系中研究其 AIE 性质, 当  $f_w=70\%$  时  $\Phi_f=0.18$ , 是纯 THF 中的 21 倍。液晶性质研究发现, 在降温过程中, DSC 曲线上出现 4 个放热峰分别是 165、137、116 和 33 °C; 在 POM 下观察其液晶织构和相变, 当从各向同性冷却到 160 °C 时, 大理石织构的近晶相形成, 当温度降到 125 °C 时, 纹影织构的近晶 C 相形成, 当降温到第三个液晶相时, 针状织构的近晶 B 相形成, 温度降低到室温时, 出现球粒状结晶。由此可以看出二苯基乙炔类分子具有优良的发光性质和多变的液晶相。



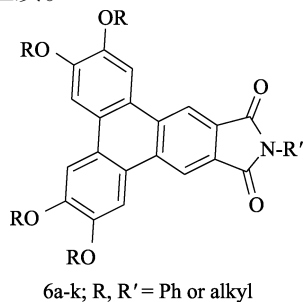
Cheng [40] 等报道了一种在溶液和薄膜中都发光的手性液晶分子 1TC8\* (\*代表手性碳), 其随温度的变化呈现液晶的不同相态。Zang [41] 等通过一步反应合成了一种能自组装成各种形态的 AIE 分子 DPA-1。通过控制实验条件, 如温度、溶剂和浓度, 形成各种有序的微米/纳米结构。DPA-1 在 0 °C 下的 THF 溶液中生长成纳米棒; 在 2.5 g/L 乙醇中, 它形成一扭曲和螺旋状的微米/纳米带。而且, 这样得到的微观结构呈现明亮的蓝色荧光, 有明显光波导效应, 这使得其成为优秀的光电子应用材料。



### 4 聚集诱导发光分子修饰的苯并菲类盘状发光液晶

苯并菲 (Triphenylene) 类盘状液晶是研究最多的盘状液晶, 其易于组装成柱状相, 因而在轴向具有较高的载流子迁移率, 是极具潜力的光电材料。Feng [42] 等报道了不同官能团的苯并菲类发光液晶分子 6a-k。所有目标化合物均可自组装成液晶相, 它们具有较高的清亮点, 液晶区间最高可超过 200 °C, 在溶液和固态中会发蓝或绿光。实验结果和计算结果都表明, 合适的盘状液晶分子的外围功能化不仅

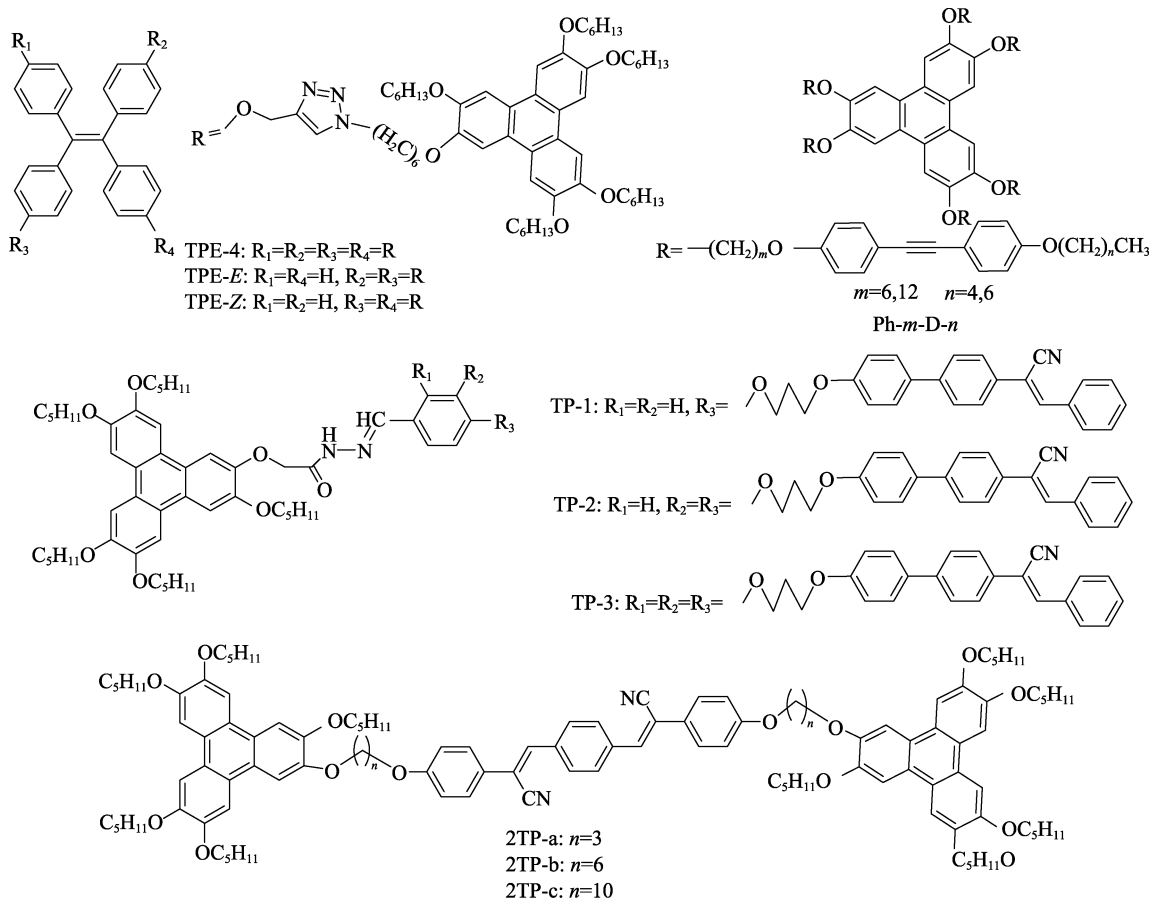
使分子的介晶行为有明显的差异，而且使分子具有多样的光电性质。



Yu<sup>[43]</sup>等将苯并菲和四苯基乙烯单元相结合，设计合成了具有 AIE 性质的 TPE-4、TPE-E 和 TPE-Z 这 3 种类似的分子。但是它们并没有液晶性质，将其与 2,4,7-三硝基苄酮混合后，由于二元混合物中的电荷转移相互作用，这些低聚物可用作检测缺电子芳香化合物的荧光探针，同时它们也表现出了液晶性质。李威<sup>[44]</sup>设计合成了一系列具有液晶性质和 AIE 性质的化合物 Ph-m-D-n (m=6, 12; n=4, 6)。将不同烷氧基尾链的二苯炔，以不同长度的柔性链连接到苯并菲上，形成具有对称结构的六取代苯并菲衍生物。研究者认为由于苯并菲盘状结构的堆积，分子间二苯炔结构相互交叉，使得侧链的二苯炔堆积更加紧密，二苯炔上的苯环内旋转受限，只能通过辐射荧光的形式从激发态回到基态。因此，二苯炔

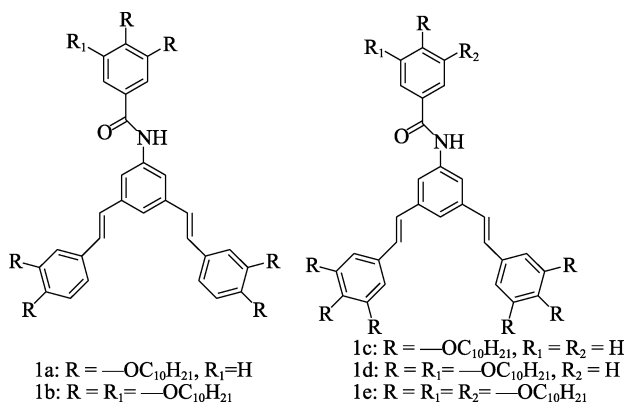
和苯并菲连接可以形成具有 AIE 性质的发光液晶。Lin<sup>[45]</sup>等通过酰胺键与二苯丙烯腈来修饰苯并菲单元，合成了 TP-n (n=1, 2, 3)。实验结果表明，它们均能形成六方柱状相液晶，在 THF/H<sub>2</sub>O 体系下研究其 AIE 性质时，发现当  $f_w=60%$  左右时，3 个物质的荧光强度都达到最大 ( $\lambda_{ex}=364$  nm)，但是  $f_w$  继续增大时，均表现出荧光淬灭现象。在苯并菲类 AIE 分子设计时，其发光性质往往会受到苯并菲单元荧光淬灭的影响，因此，这里的荧光强度最大时，不排除是由于苯并菲测试浓度的增大而出现对应浓度下的荧光增强，其本质还是荧光淬灭的。Guo<sup>[46]</sup>等报道了类似的苯并菲衍生物 2TP-a、2TP-b 和 2TP-c。这些化合物也会形成六方柱状相液晶，与 Lin 等不同的是在其 AIE 现象的研究中，在  $f_w=20%$  时由于体系极性原因，发光大大减弱 ( $\lambda_{ex}=390$  nm)，随着水含量不断增多，当  $f_w=90%$  其依然表现出 AIE 现象，并没有出现上面类似的荧光淬灭现象。

苯并菲类 AIE 液晶的设计策略是将苯并菲分子和其他 AIE 分子进行合理连接，其中的难点在于调整苯并菲分子在自组装过程中轴向分子间的间距，避免出现 ACQ 现象。另外关于此类分子的设计思路还需要不断地探索。设计合成得到的柱状相的苯并菲类 AIE 液晶，将在 OLED 器件中充当发光层和电子传输层。



## 5 其他具有聚集诱导发光性质的液晶

将氮原子引入发光液晶分子的设计中, 利用氮原子上有孤对电子可形成分子间氢键, 从而使得液晶相更稳定。Pathak<sup>[47]</sup>等将酰胺基引入星型分子的设计中, 合成了系列化合物 1a~e, 结构如下所示。酰胺键可在盘状液晶的柱间形成分子间氢键, 使得盘状液晶更加稳定。



结果表明, 当外围的烷氧基链大于 6 时, 才会自组装成柱状相液晶, 通过 XRD 也发现星型分子在柱间的确形成了分子间氢键; 这些分子也是具有 AIE 性质的高效蓝光液晶柱状相材料, 它们在液晶显示方面具有极大发展前景。Zhang<sup>[48]</sup>等合成了具有 AIE 性质的胍类化合物 BPH- $n$ ,  $n$  代表外围烷氧基链长度。利用红外光谱 (FTIR) 测试说明在 N—H 和 C=O 之间形成了分子间氢键, 在 POM 下观察发现 BPH-10 会呈现出六方柱状相。将 BPH-8 制成凝胶后, 它的  $\Phi_f$  是在溶液中的 113 倍, 主要原因是分子内旋转受限机理和 J-聚集体的形成。Wan<sup>[49]</sup>等报道了两种含有酰胺键的噻咯类液晶材料, 认为其发生二维自组装的原因也是外围烷氧基侧链的作用。

另外, 离子型液晶被认为是一类较好的液晶材料, 其应用前景巨大。Ren<sup>[50]</sup>等合成了一系列以磷原子为核的离子型液晶, 其中一些是具有 AIE 性质的液晶分子。在对它们进行外部刺激响应实验时发现, 加热和按压都会改变其光学性质, 因此, 这些物质可以应用在一些智能器件上。Tanabe<sup>[51]</sup>等利用分子内电子转移机理, 即在设计分子时加入电子供体-受体 (D-A) 结构, 通过修饰分子中的 D-A 基团, 合成了覆盖可见光范围内的离子型发光可调的 Pyn、Pmn 和 Qn ( $n=1, 2, 3$ ) 三系列的发光液晶 (图 3)。这些分子自组装成柱状相液晶, 表现出 AIE 性质。这种具有 D-A 结构的离子型发光液晶, 将在化学传感器领域有潜在应用价值。

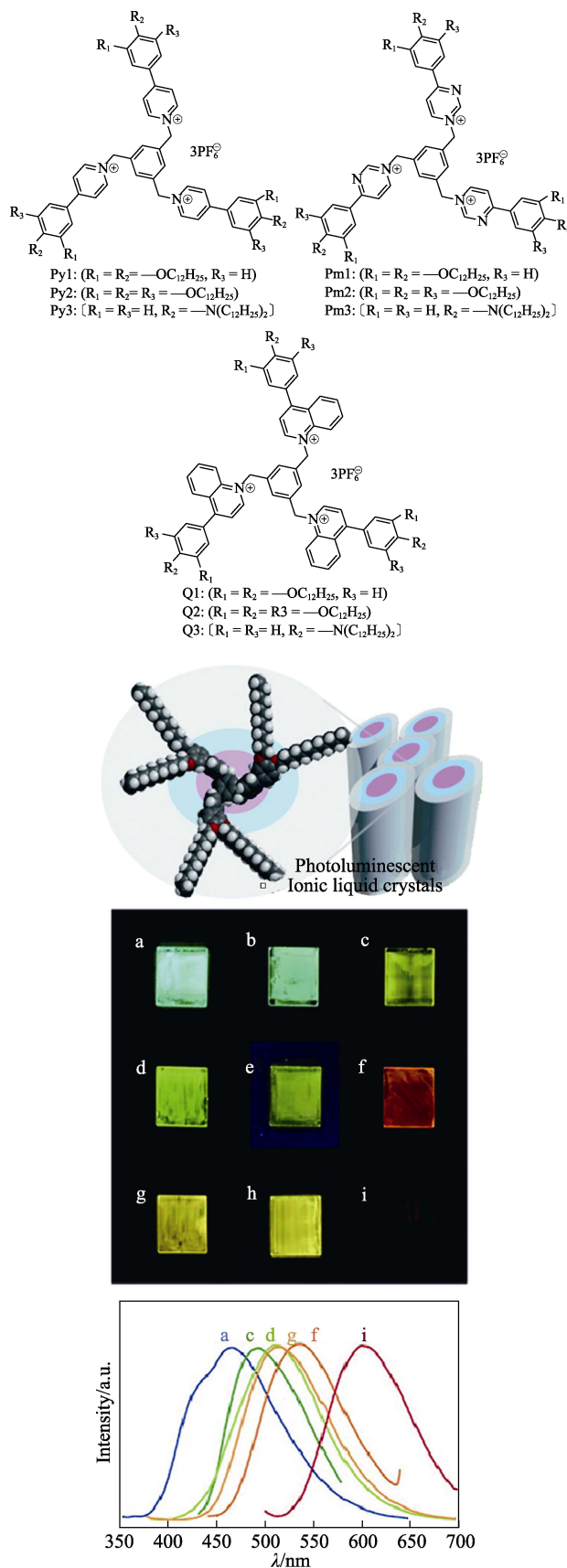


图 3 离子型液晶自组装图和全彩可调发光图 (a, b, c 为 Pyn; d, e, f 为 Pmn; g, h, i 为 Qn ( $n=1, 2, 3$ ))<sup>[51]</sup>  
 Fig. 3 Self-assemble of ionic liquid crystal and full-color tunable photoluminescent picture [a, b, c represent Pyn; d, e, f represent Pmn; g, h, i represent Qn ( $n=1, 2, 3$ )]<sup>[51]</sup>

在探索新型 AIE 液晶分子时,能借鉴的相关文献并不多,主要原因是发光机理研究在微观尺度难以准确把握。但是尝试合成更多种类的 AIE 液晶分子也未尝不可,袁鸿等<sup>[52]</sup>认为将钨取代的多金属氧簇引入手性液晶体系是构筑多功能手性发光软材料的有力工具。实验结果表明,这种有机无机杂化的多金属氧簇复合物具有热致液晶性质,并且可以通过温度调控复合物的发光性质。Voskuhl<sup>[53]</sup>等发现一类简单而新颖的具有 AIE 性质的芳香硫醚类物质,由于官能团的引入可以在一个简单的合成步骤中进行,因此这些化合物有机会用于生命科学相关的领域,如识别特定的靶点。

## 6 总结与展望

由于 AIE 分子优异的光学性能,设计合成具有 AIE 性质的液晶材料具有广阔的应用前景。通过总结文献得出具有 AIE 性质的液晶须具备:液晶分子单元和 AIE 分子单元,并将两者通过分子间氢键或共价键连接起来时需避免形成强  $\pi$ - $\pi$  堆积,便可组装成具有 AIE 性质的液晶材料。目前还缺乏发光更强、更稳定和易于控制的 AIE 液晶,所以,如何有效的设计此类分子也充满挑战。

目前,具有 AIE 性质的液晶材料报道较少,而且对 AIE 现象机理也缺乏准确深入的认识。因此,设计合成此类新型材料的同时,应继续探究 AIE 现象的机理,并注重拓宽其应用领域。另外由于影响液晶材料自组装的因素较多,其发光性能也不易控制,所以应借助计算化学软件,筛选出理论上自组装和发光较好的分子,以便指导新型具有 AIE 性质液晶分子的合成。

### 参考文献:

- [1] Bisoyi H K, Kumar S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 306-319.
- [2] Wang Y, Shi J, Chen J, *et al.* Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design, properties and application for linearly polarised emission [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(31): 7993-8005.
- [3] Tang B Z, Zhan X, Yu G, *et al.* Efficient blue emission from siloles[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(12): 2974-2978.
- [4] Chen J, Law C C W, Lam J W Y, *et al.* Synthesis, light emission, Nano aggregation, and restricted intramolecular rotation of 1, 1-substituted 2, 3, 4, 5-tetraphenylsiloles[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(7): 1535-1546.
- [5] Leung N L, Xie N, Yuan W, *et al.* Restriction of intramolecular motions: the general mechanism behind aggregation-induced emission[J]. *Chemistry*, 2014, 20(47): 15349-15353.
- [6] Qian H, Cousins M E, Horak E H, *et al.* Suppression of Kasha's rule as a mechanism for fluorescent molecular rotors and aggregation-induced emission[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(1): 83-87.
- [7] Tang B Z. Conceptual novelty: the holy grail of scientific pursuit[J]. *National Science Review*, 2017, 4(3): 283.
- [8] Mei J, Leung N L, Kwok R T, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar![J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [9] Liu B, Zhang R. Aggregation induced emission: Concluding remarks. [J]. *Faraday Discussions*, 2017, 196: 461-472.
- [10] Pathak S K, Pradhan B, Gupta R K, *et al.* Aromatic  $\pi$ - $\pi$  driven supergelation, aggregation induced emission and columnar self-assembly of star-shaped 1, 2, 4-oxadiazole derivatives[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(27): 6546-6561.
- [11] Hu G, Kitney S P, Kelly S M, *et al.* Novel liquid crystalline organic semiconducting oligomers incorporating *N*-heterocyclic carbazole moieties for fluorescent OLEDs[J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(11): 1632-1645.
- [12] Liedtke A, O'Neill M, Wertmüller A, *et al.* White-light oleds using liquid crystal polymer networks[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11): 3579-3586.
- [13] Binnemans K, Gorller-Walrand C. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(6): 2303-2346.
- [14] Sergeyev S, Pisula W, Geerts Y H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(12): 1902-1929.
- [15] O'Neill M, Kelly S M. Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1135-1146.
- [16] Duan X F, Zeng J, Lv J W, *et al.* Insights into the general and efficient cross McMurry reactions between ketones. [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71(26): 9873-9876.
- [17] Chen X, Shen X Y, Guan E, *et al.* A pyridinyl-functionalized tetraphenylethylene fluorogen for specific sensing of trivalent cations[J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2013, 49(15): 1503-1505.
- [18] Du Bin (杜斌), Ding Zhijun (丁志军), Guo Lei (郭磊), *et al.* Research progress of tetraphenylethene-based compounds in the field of fluorescence sensing[J]. *Materials Review(材料导报)*, 2015, 29(23): 134-140.
- [19] Luo Haiyuan (罗海媛), Zheng Jie (郑捷), Liang Shumei (梁水妹), *et al.* Research progress of tetraphenylethene derivatives as organic electroluminescent materials[J]. *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2016, 44(10): 14-16.
- [20] Yuan W Z, Mahtab F, Gong Y, *et al.* Synthesis and self-assembly of tetraphenylethene and biphenyl based AIE-active triazoles[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(21): 10472-10479.
- [21] Yuan W Z, Yu Z, Lu P, *et al.* High efficiency luminescent liquid crystal: aggregation-induced emission strategy and biaxially oriented mesomorphic structure[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(8): 3323-3326.
- [22] Zhao D, Fan F, Cheng J, *et al.* Light-emitting liquid crystal displays based on an aggregation-induced emission luminogen[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(2): 199-202.
- [23] Luo M, Zhou X, Chi Z, *et al.* Fluorescence-enhanced organogelators with mesomorphic and piezofluorochromic properties based on tetraphenylethylene and gallic acid derivatives[J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 101(2): 74-84.
- [24] Wang Y, Liao Y, Cabry C P, *et al.* Highly efficient blueish-green



- fluorescent OLEDs based on AIE liquid crystal molecules: from ingenious molecular design to multifunction materials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(16): 3999-4008.
- [25] Bui H T, Kim J, Kim H, *et al.* Advantages of mobile liquid-crystal phase of aie luminogens for effective solid-state emission[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(47): 26695-26702.
- [26] Yuan W Z, Yu Z, Tang Y, *et al.* High solid-state efficiency fluorescent main chain liquid crystalline polytriazoles with aggregation-induced emission characteristics[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(24): 9618-9628.
- [27] Chen Lie (谌烈), Kong Huanling (孔欢玲), Chen Yiwang (陈义旺), *et al.* Synthesis of liquid crystalline polyacetylene containing chiral terphenyl and its "Jacket Effect"[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2012, 29(11): 1231-1239.
- [28] Guo Y, Shi D, Luo Z W, *et al.* High efficiency luminescent liquid crystalline polymers based on aggregation-induced emission and "jacketing" effect: design, synthesis, photophysical property, and phase structure[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(24): 9607-9616.
- [29] Tong X, Zhao Y, An B K, *et al.* Fluorescent liquid-crystal gels with electrically switchable photoluminescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(14): 1799-1804.
- [30] Lu H, Qiu L, Zhang G, *et al.* Electrically switchable photoluminescence of fluorescent-molecule-dispersed liquid crystals prepared via photoisomerization-induced phase separation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(8): 1386-1389.
- [31] Lu Hongbo (陆红波), Zhang Chao (张超), Wu Shaojun (吴少君), *et al.* Synthesis and photoluminescence property of luminescent liquid crystal material [J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2015, 36(11): 1227-1232.
- [32] Lu H B, Xu C, Li Z Y, *et al.* High-contrast electrically switchable light-emitting liquid crystal displays based on  $\alpha$ -cyanostilbenic derivative[J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(1): 32-39.
- [33] Sha J, Lu H, Zhou M, *et al.* Highly polarized luminescence from an AIEE-active luminescent liquid crystalline film[J]. *Organic Electronics*, 2017, 50: 177-183.
- [34] Wang, Evans J S, Mei J, *et al.* Lasing properties of a cholesteric liquid crystal containing aggregation-induced-emission material[J]. *Optics Express*, 2015, 23(26): 33938-33946.
- [35] Bai Xiangyang (白向阳), Chen Nuo (陈诺), Tan Wen (檀文), *et al.* Synthesis and luminescence property of Schiff base modified  $\alpha$ -cyanostilbene derivative fluorescent liquid crystals material [J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2016, 37(5): 532-537.
- [36] Park J W, Nagano S, Yoon S, *et al.* High contrast fluorescence patterning in cyanostilbene-based crystalline thin films: crystallization-induced mass flow via a photo-triggered phase transition[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1354-1359.
- [37] Zhu M G, Zhuo Y Z, Cai K C, *et al.* Novel fluorescent perylene liquid crystal with diphenylacrylonitrile groups: Observation of a large pseudo stokes shift based on AIE and FRET effects[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 147: 343-349.
- [38] Shi J, Suarez L E A, Yoon S J, *et al.* On the solid state luminescence enhancement in  $\pi$ -conjugated materials: Unraveling the mechanism beyond the framework of AIE/AIEE[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(41): 23166-23183.
- [39] Chen Y F, Lin J S, Yuan W Z, *et al.* 1-((12-Bromododecyl)oxy)-4-((4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl)ethynyl) benzene: Liquid crystal with aggregation-induced emission characteristics[J]. *Science China Chemistry*, 2013, 56(9): 1191-1196.
- [40] Cheng Z, Zang Y, Li Y, *et al.* A chiral luminescent liquid crystal with a tolane unit[J]. *Liquid Crystals*, 2016, 43(6): 777-782.
- [41] Zang Y, Li Y, Li B, *et al.* Light emission properties and self-assembly of a tolane-based luminogen[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(48): 38690-38695.
- [42] Feng C, Ding Y H, Han X D, *et al.* Triphenylene 2, 3-dicarboxylic imides as luminescent liquid crystals: Mesomorphism, optical and electronic properties[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 139: 87-96.
- [43] Yu W H, Chen C, Hu P, *et al.* Tetraphenylethene-triphenylene oligomers with an aggregation-induced emission effect and discotic columnar mesophase[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(33): 14099-14105.
- [44] Li Wei (李威). Synthesis and properties of organic luminescent liquid crystals with aggregation-induced emission [D]. Shenzhen: Shenzhen University (深圳大学), 2015.
- [45] Lin L, Guo H, Fang X, *et al.* Novel AIE columnar liquid crystals: the influence of the number of diphenylacrylonitrile groups on the mesomorphic and fluorescence properties[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(33): 20172-20177.
- [46] Guo H, Lin L, Qiu J, *et al.* Phenylacrylonitrile-bridging triphenylene dimers: the columnar liquid crystals with high fluorescence in both solid state and solution[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(84): 53316-53321.
- [47] Pathak S K, Pradhan B, Gupta M, *et al.* Liquid-crystalline star-shaped supergelator exhibiting aggregation-induced blue light emission[J]. *Langmuir*, 2016, 32(36): 9301-9312.
- [48] Zhang P, Wang H, Liu H, *et al.* Fluorescence-enhanced organogels and mesomorphic superstructure based on hydrazine derivatives[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 10183-10190.
- [49] Wan J, Mao L, Li Y, *et al.* Self-assembly of novel fluorescent silole derivatives into different supramolecular aggregates: fibre, liquid crystal and monolayer[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(14): 3195-3201.
- [50] Ren Y, Kan W H, Henderson M A, *et al.* External-stimuli responsive photophysics and liquid crystal properties of self-assembled "phosphole-lipids"[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(42): 17014-17026.
- [51] Tanabe K, Suzui Y, Hasegawa M, *et al.* Full-color tunable photoluminescent ionic liquid crystals based on tripodal pyridinium, pyrimidinium, and quinolinium salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(12): 5652-5661.
- [52] Yuan Hong (袁鸿), Zhang Jing (张静), Wei Xuehong (魏学红), *et al.* Chiral luminescent liquid crystal material based on europium-substituted polyoxometalate[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2017, 33(2): 407-412.
- [53] Voskuhl J, Riebe S, Vallet C, *et al.* Aromatic thioethers as novel luminophores with aggregation-induced fluorescence and phosphorescence.[J]. *Chemistry-A European Journal*. 2017, 23(55): 1366.