

柔性间隔基对于香豆素取代二乙炔 LB 膜聚合 及手性形成的影响*

许洋洋 李景国 胡文龙 邹 纲** 张其锦

(中国科学院软物质化学重点实验室 安徽省光电子科学与技术重点实验室

中国科技大学高分子化学与物理系 合肥 230026)

摘 要 设计合成了 2 种香豆素取代二乙炔单体, 7-(10,12-二十三双炔酰氧基)-香豆素(CODA)和 7-(10,12-二十三双炔酰氧乙氧基)-香豆素(CO2DA), 研究了柔性间隔基对香豆素取代二乙炔单体在气-液界面的组装、单体 LB 膜的聚合以及聚二乙炔主链螺旋结构形成的影响. 利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术, 以纯水为亚相, 膜压在 35 mN/m 时沉积制备了香豆素取代二乙炔单体 LB 膜. 尽管 CODA 是非手性的, 但其 LB 膜均表现出明显的宏观手性信号. 这是由于在压缩过程中香豆素基团间强烈的 π - π 堆积, 形成了螺旋排列, 显示出超分子手性. 而 CO2DA LB 膜无明显 CD 信号. 经 254 nm 紫外光辐照, CODA LB 膜聚合成蓝相, 聚二乙炔主链表现出明显的宏观手性. 而 CO2DA LB 膜聚合后无明显的 CD 信号. 薄膜中香豆素功能基团的不规则排列不利于二乙炔单体的固态聚合以及聚二乙炔主链螺旋结构的形成.

关键词 柔性间隔基, 香豆素, 聚二乙炔, LB 膜, 超分子手性

自从 Wegner 在 1969 年发现二乙炔单体可以进行固态聚合以来, 二乙炔及其衍生物以其独特的性质引起了人们的广泛关注. 许多研究工作发现, 在二乙炔单体分子中引入羧基、氨基酸、苯环、偶氮苯、卟啉、冠醚等不同功能性端基, 可制备功能各异的聚二乙炔材料^[1-3]. 由于结构不同, 可以形成单晶、微胶囊^[4]、囊泡^[5]、Langmuir-Blodgett (LB) 膜^[6]、涂膜^[7]以及嵌入无机物形成纳米复合材料^[8]等. 不同的组装方式和堆积结构, 使得二乙炔单体可以聚合成蓝相、红相甚至黄相的聚二乙炔功能材料. 聚二乙炔衍生物具有独特的准一维共轭分子结构, 具备优异的光学和电学性能, 在发光二极管、非线性光学材料及有机半导体器件等领域均有重要应用. 并且聚二乙炔类化合物对外界应力^[9]、光^[10]、热^[11]和化学环境的变化^[12]以及生物物质^[13]非常敏感, 能产生肉眼可见的颜色变化, 甚至产生荧光. 这种响应色变行为是可控的并具有一定规律, 为制备和研究各种化学与生物传感器^[14, 15]提供了一个广阔的平台. 引入手性结构, 聚二乙炔功能材料将表现出许多新的物理性质, 在手性识

别、手性拆分、不对称催化、光致和电致圆偏振荧光等方面具有良好的应用前景.

界面由于其独特的二维受限空间, 成为了超分子聚集体对称性打破的重要场所, 而 LB 技术作为界面组装的重要手段, 成为研究对称性打破机理的理想选择. 近年来, 刘鸣华课题组^[16-18]以水/空气界面为基本构筑平台, 通过 LB 技术, 研究了系列具有各种结构特征的非手性分子的界面组装行为, 系统解释了界面手性超分子手性产生的基本规律与机制. 本课题组^[19, 20]也将光响应的偶氮苯功能基团引入到二乙炔体系中, 通过气-液界面组装可控地制备了偶氮苯取代二乙炔单体手性 LB 膜, 进一步聚合即可制备聚二乙炔手性 LB 膜. 同时本课题组研究了圆偏振光辐照技术、“模板效应”以及氢键共组装行为对聚二乙炔超分子组装体手性性质的影响, 并深入探讨了手性诱导、手性传递、手性放大以及手性记忆行为.

本文将光响应的香豆素功能基团引入到二乙炔体系中, 合成了 2 种香豆素取代二乙炔单体, 研究了柔性间隔基对香豆素取代二乙炔单体在气-

* 不对称聚合与手性高分子材料专题报道; 2012-11-20 收稿, 2012-12-20 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51173176 和 51273186)和中央高校基本科研业务费专项基金(基金号 WK2060200008)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: gangzou@ustc.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12373

液界面的组装、单体 LB 膜的聚合以及聚二乙炔主链螺旋结构形成的影响. 香豆素类化合物的突出性能是可以在紫外光照条件下进行可逆光二聚反应. 人们对其光二聚反应进行了广泛深入的研究, 并将其引入到各种聚合物中形成“光响应”智能材料, 并可通过调节紫外光辐照频率、位置、强度及时间等“智能”调控聚合物的物理化学性能^[21, 22]. 本文进一步比较了香豆素端基的二聚对于二乙炔单体在气-液界面的组装及聚二乙炔螺旋主链形成的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与药品

10,12-二十三碳二炔酸 (TDA, 97%), 购于东京化成工业株式会社; 7-羟基香豆素 (CO)、氯乙醇、碳酸钾、碘化钾、二环己基碳二亚胺 (DCC) 和

4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 购于国药集团化学试剂有限公司. 氯仿、甲醇、二氯乙烷和乙酸乙酯等试剂均为分析纯; 实验前经干燥和蒸馏等纯化处理. 实验所用超纯水由上海讯辉环保科技有限公司的 ST-DI10 超纯水系统制得, 电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. 2 类香豆素取代二乙炔单体参考文献 [19] 所述方法合成, 分子结构及产物核磁谱图如图 1 所示. 将 2 种产物分别溶于氯仿. 配成 1 mg/mL 的溶液. 亚相为超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). 所有的 π -A 曲线和 LB 膜拉制实验均为 20°C 条件下在 KSV Mini-trough LB 膜仪上进行. 溶剂充分挥发后, 膜障以 5 mm/min 的速率对其压缩, 在 20°C 和恒定膜压 35 mN/m 下以 2 mm/min 速率沉积 Y-型 LB 膜. 基片为石英片. 薄膜的聚合是在 16 W 的紫外灯 (波长 254 nm) 辐照下完成的, 薄膜表面距离灯管下缘 10 cm , 辐照时间 5 min .

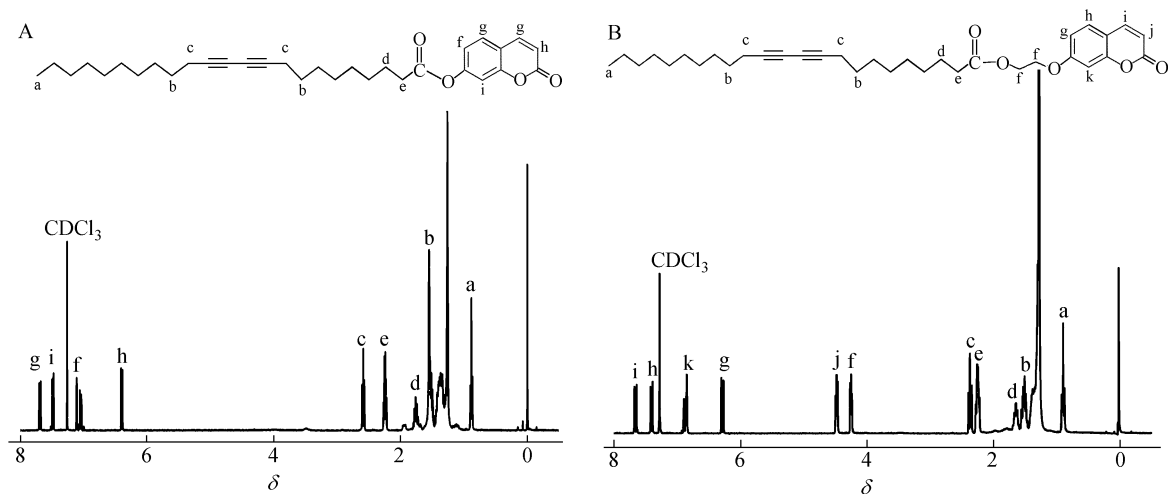


Fig. 1 Molecular structure and ^1H -NMR spectra of (A) CODA and (B) CO2DA recorded in CDCl_3

1.2 仪器及测试条件

红外光谱 (FTIR) 采用 NicoletMagna-750 型傅立叶变换红外光谱仪检测. 核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 采用 Bruker 400 MHz 核磁共振仪检测. 紫外可见吸收光谱是利用 SHIMADZU UV-2550 PC 型紫外分光光度计检测. X-射线衍射 (XRD) 使用硅片 (100) 为基片, 在 MAC Science M18X 型 X-射线衍射仪上进行, 连续记谱扫描, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 激发 X 射线, 电子管的电流和电压分别为 30 mA 和 40 kV . 圆二色谱 (CD) 是由 JASCO J-810 CD 测试的, 薄膜的二色性通过旋转薄膜的方法消除^[17-20].

2 结果与讨论

2.1 2 种香豆素取代二乙炔单体 LB 膜的制备和结构表征

将 1 mg/mL CODA 和 CO2DA 氯仿溶液均匀铺展在水面上, 溶剂挥发后即形成单分子膜. 控制膜障以 5 mm/min 的速率前进, 逐步压缩单分子膜, 得到 CODA 和 CO2DA 单分子膜的 π -A 曲线, 如图 2 所示. 随着膜障逐步压缩薄膜, 当 CODA 的分子占据面积达到 0.6 nm^2 时, 表面压逐渐增大, 进入液态膜阶段, 此后膜压随占据面积的减小而持续增加. 当占据面积达到 0.4 nm^2 时, π -A 曲线进入水平段, 膜压随占据面积缓慢变化, 随后又继

续仰起. 而对于 CO2DA 单分子膜, 分子占据面积达到 0.85 nm^2 时, 表面压逐渐增大, 进入液态膜阶段, 此后膜压随占据面积的减小而持续增加. 当占据面积达到 0.4 nm^2 时, π -A 曲线进入水平段, 膜压随占据面积缓慢变化, 随后又继续仰起. 2 种单体分子结构相似, CO2DA 比 CODA 多了一 CH_2 - CH_2O —柔性间隔基, 整个分子的舒展程度相对较大. 当 CODA 分子在水面铺展时, 与水分子的相互作用小, 分子“平躺”在水面上, 当膜障压缩单分子膜时, CODA 分子受到侧向压力时容易发生滑移, 形成多层膜. 而 CO2DA 分子端基亲水性相对较强, 当膜障压缩单分子膜时分子在水面能立起来, 并与液面形成一定的夹角. 因此 CO2DA 单分子膜占据面积较大, 崩溃压较高.

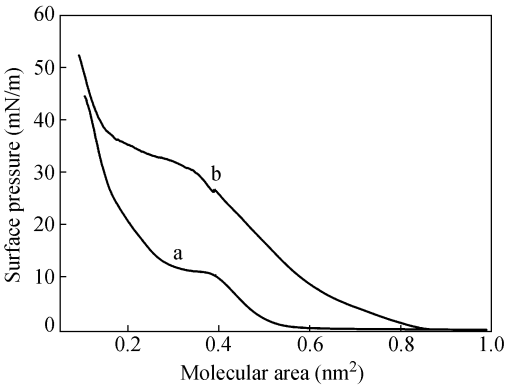


Fig. 2 Surface pressure-molecular area (π -A) isotherms of (a) CODA and (b) CO2DA Langmuir film at air/water interface at 20 $^{\circ}\text{C}$

通过垂直沉积法在 35 mN/m 的膜压下, 将气-液界面上的单层膜转移到石英片上, 制备 CODA 和 CO2DA 多层 LB 膜. 81 层 CODA 和 CO2DA LB 膜的小角 X 射线衍射图如图 3 所示. 在 $2\theta = 2^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 范围内出现的多个等距离 Bragg 衍射峰表明得到的 CODA 和 CO2DA LB 膜具有很好的周期性结构. 假定从左至右 Bragg 衍射峰依次为 (001), (002), $\cdots$, (006), 用 Bragg 方程对各级衍射峰进行计算可得 CODA 和 CO2DA LB 膜层状结构间距为 5.6 nm 和 6.1 nm . CO2DA LB 膜的 Bragg 衍射峰较宽, 强度较弱, Bragg 衍射峰随角度的增大衰减很快, 说明 CO2DA LB 膜中分子排列较 CODA LB 膜中松散, 存在局部的缺陷. 理论计算充分展开的 CODA 和 CO2DA 分子链长约为 3.5 nm 和 3.6 nm , 所以观察到的周期结构包含双层的 CODA 和 CO2DA 分子. 我们可以预想双层结构的中间区域是香豆素基团经过强烈的 π - π

堆积作用形成的, 而双层结构单元的外部为烷基侧链. 香豆素取代二乙炔单体的规则排列是二乙炔单元进行拓扑聚合的先决条件. 根据 XRD 数据分析和计算, 我们提出了 2 种单体分子的堆积模型, 如下图所示.

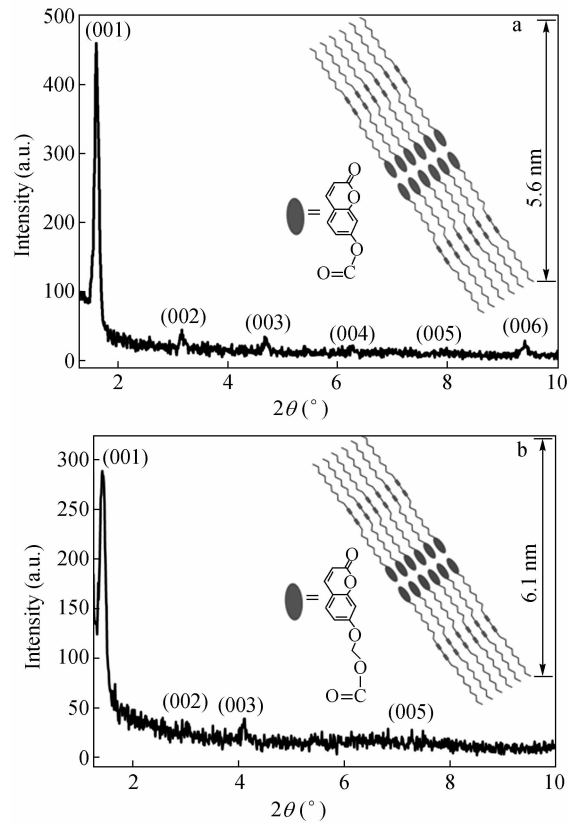


Fig. 3 Small angle X-ray diffraction and proposed molecular packing models for the resultant supramolecular assemblies of (a) CODA and (b) CO2DA LB films on silicon (100) wafer

紫外-可见分析可用于定性描述化合物对不同波长光的吸收能力, 并反映出化合物的分子能级变化, 特别是紫外-可见吸收曲线的形状和最大吸收波长 λ_{max} 的位置以及吸收强度等与分子堆积结构的关系. 如图 4 所示, CODA 和 CO2DA 单体 LB 膜的最大吸收峰分别在 270 nm 和 294 nm 处, 相较 CODA 和 CO2DA 分子的氯仿溶液, 吸收峰均有一定程度的蓝移. 说明在形成 LB 膜的过程中, 相邻的 CODA 和 CO2DA 分子香豆素基团在 π - π 堆积作用下形成了 H 聚集结构. 与 CO2DA LB 膜相比, CODA LB 膜中香豆素基团吸收峰蓝移程度更大 (41 nm), CODA LB 膜中香豆素基团间形成了紧密的 H-聚集, 而 CO2DA LB 膜中分子排列较松散.

当把 CODA 和 CO2DA 单体 LB 膜用圆二色

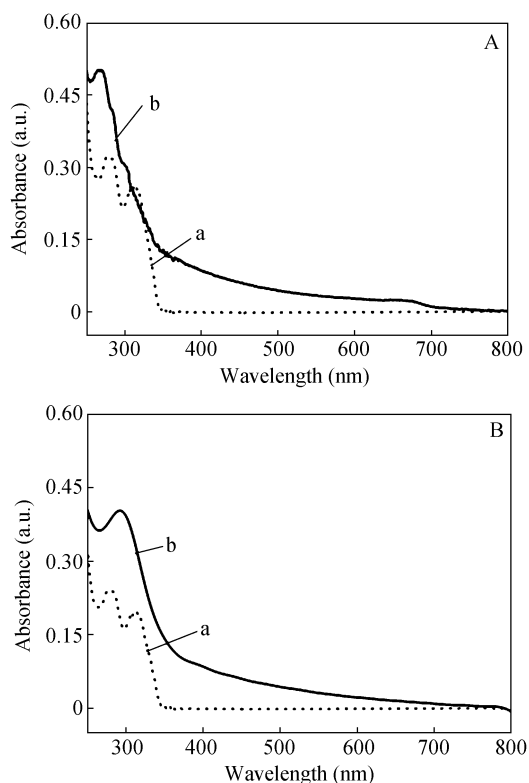


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of (A) CODA and (B) CO₂DA in (a) chloroform solution and (b) LB films

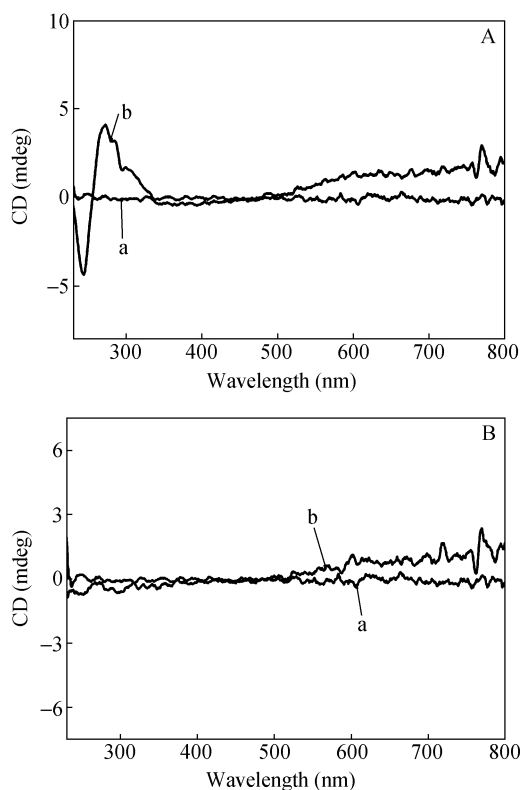


Fig. 5 CD spectra of (A) CODA and (B) CO₂DA in (a) chloroform solution and (b) LB films

谱进行表征时,我们发现一个有趣的实验现象.虽然 CODA 是非手性小分子,但是 CODA 单体 LB 膜的 CD 光谱表现出明显的 Cotton 效应,如图 5 (A) 所示.这个位置对应于香豆素基团的吸收带,因此归属于香豆素基团的 CD 信号.在 CODA 单体 LB 膜中,香豆素基团间形成了紧密的 H-聚集,而且由于相邻两个芳香环受到 π - π 体系间静电斥力的影响以“面对面”重叠排列的可能性很小,通常存在错位^[18,19].在单分子膜压缩过程中,香豆素基团间强烈的 π - π 堆积形成螺旋排列,并且由于过度挤压,体系镜面对称性被打破,某一方向的螺旋堆砌结构在 LB 膜中占主导地位,从而产生超分子手性.需要指出的是,CODA 单体 LB 膜手性信号强度和方向与沉积过程密切相关,即不同批次制备出的 LB 膜手性信号强度大小不一甚至是方向相反.换句话说 CODA 单体 LB 膜形成的螺旋结构方向是随机的.但是对于 CO₂DA 单体 LB 膜,分子排列较松散,存在局部的缺陷,香豆素基团间无法形成紧密有序的规整排列,没有观察到明显的 CD 信号(图 5(B)).

2.2 2 种香豆素取代二乙炔单体 LB 膜的聚合

在紫外光辐照下,二乙炔单体可以通过 1,4-

加成聚合机理进行拓扑光聚合.二乙炔单体能否聚合取决于单体分子链间距离 d 和分子链与堆积轴之间的夹角,当 $d \approx 0.5 \text{ nm}$, $\theta \approx 45^\circ$ 时二乙炔单体具有最大的聚合可能性.分子结构和端基相互作用对香豆素取代二乙炔单体组装体在分子以及超分子水平上有影响,使得二乙炔单体表现出不同的聚合行为,可以通过紫外吸收光谱表征.如图 6 所示,单体 CODA 和 CO₂DA 均可以进行拓扑光聚合.以 CODA 为例,随着紫外光辐照时间增加,LB 膜在 590 和 640 nm 处出现 2 个典型的聚二乙炔蓝相吸收峰,且随时间增加而逐渐增强,薄膜颜色由淡黄色变为蓝色.而对于 CO₂DA LB 膜,随着 254 nm 紫外光辐照时间的增加,在 540 和 620 nm 处出现两个明显的吸收峰,分别对应于聚二乙炔红相和蓝相的典型吸收,薄膜颜色由淡黄色变为紫色.随着辐照时间的增加,540 nm 处吸收峰明显增强,聚合薄膜中聚二乙炔红相组分变多.单体分子结构和分子间相互作用的不同使得两种香豆素取代二乙炔单体 LB 膜的聚合行为有很明显的差异.在 CODA 单体 LB 膜中,相邻的香豆素基团间强烈的 π - π 相互作用使香豆素端基有序规整排列,从而使得 CODA 分子的二乙炔链

可以紧密的平行排列,这使得 CODA 分子在紫外光辐照下聚合速率很快,并且聚合成了具有较长有效共轭链长的蓝相.但是对于 CO2DA 单体 LB 膜,分子排列较松散,存在局部的缺陷,香豆素基团间无法形成紧密有序的规整排列,从而使得 CO2DA 分子间排列较 CODA 分子松散且不规整,聚合后薄膜中既存在较长有效共轭链长的蓝相聚二乙炔主链,也存在共轭链长较短的红相聚二乙炔主链.

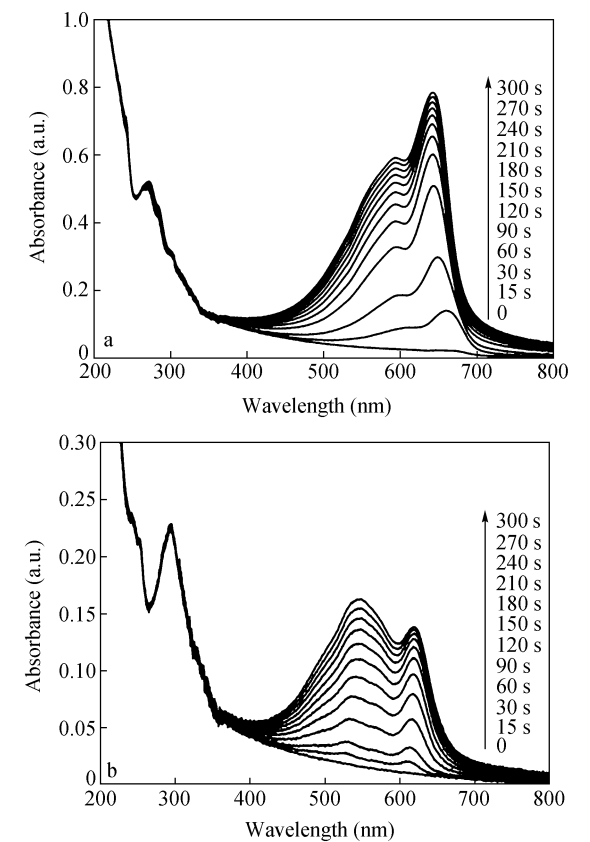


Fig. 6 Time-resolved development of UV-Vis absorption spectra of (a) CODA and (b) CO2DA LB films exposed to 254 nm UV irradiation

从 CODA 单体 LB 膜的圆二色谱结果我们知道,香豆素端基在 LB 膜中形成了螺旋排列,那么这种端基螺旋排列是否会诱导聚二乙炔主链也形成相同的螺旋构象,将聚合后的 LB 膜(PCODA)进行圆二色谱表征.研究发现,对于 CODA LB 膜,聚合后香豆素基团的手性信号依然保留,而且在 500 ~ 700 nm 范围内也出现了明显的手性信号,说明聚二乙炔主链形成了螺旋结构(如图 7(A)所示).而对于 PCODA LB 膜,聚合后在 500 ~ 700 nm 范围内观察不到明显的 CD 信号,说明聚二乙炔主链未形成螺旋结构或形成的左旋和右旋螺旋

结构数量相当.此现象可归因于两种香豆素取代二乙炔单体在气-液界面组装方式上的差异.在 CODA 单体 LB 膜中,相邻的香豆素基团间强烈的 π - π 相互作用使香豆素端基有序规整排列,从而使得 CODA 分子的二乙炔链可以紧密的平行排列,有利于体系对称性被打破,某方向聚二乙炔主链螺旋结构在 LB 膜中占主导地位,表现出宏观手性.而 CO2DA LB 膜中,香豆素基团排列较松散,存在局部的缺陷,不利于聚二乙炔主链螺旋结构的形成.

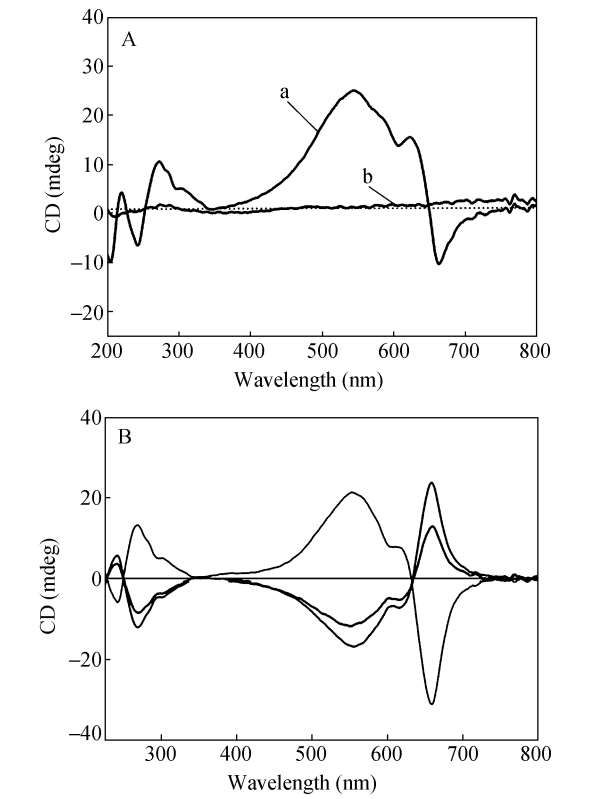


Fig. 7 (A) CD spectra of (a) CODA and (b) CO2DA LB films after 254 nm irradiation for 5 min; (B) CD spectra of CODA LB films in different batches after 254 nm irradiation for 5 min

同时我们观察发现,香豆素端基螺旋堆砌方向与聚二乙炔主链螺旋方向存在一定的关系.如图 7(B)所示, CODA LB 膜聚合后香豆素基团在 268 nm 处出现负的 CD 信号,则聚二乙炔主链在 550 nm 处同样出现负的 CD 信号;香豆素基团在 268 nm 处出现正的 CD 信号,则聚二乙炔主链在 550 nm 处同样出现正的 CD 信号.两者之间有一一对应关系.香豆素端基的螺旋排列决定了聚二乙炔主链螺旋结构形成方向.

香豆素基团在紫外光照条件下可发生可逆的

光二聚反应:在 365 nm 光辐照下,香豆素基团能发生光二聚反应,在 254 nm 辐照下香豆素二聚体能可逆地发生解二聚反应.可以预见香豆素端基的二聚化将影响香豆素取代二乙炔单体在气液界面的组装,从而影响聚二乙炔主链螺旋结构的形成.我们用 365 nm 紫外灯辐照 CODA 氯仿溶液 20 min,此时香豆素端基能发生二聚,而二乙炔基团不会发生聚合.将得到的 CODA 二聚体的氯仿溶液铺展在水面上,沉积制备 LB 膜,制备得到的 CODA 二聚体 LB 膜能聚合成蓝相. CD 光谱测试发现香豆素基团和相应的聚二乙炔吸收带均出现

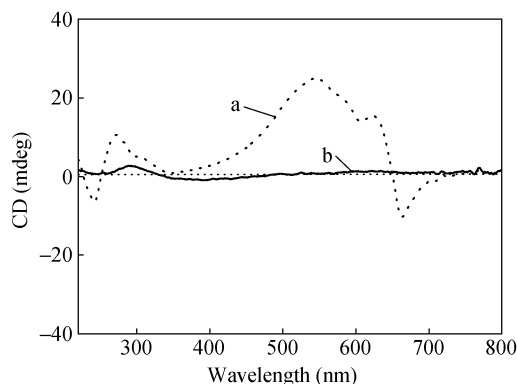


Fig. 8 CD spectra of the polymerized CODA LB films: (a) before and (b) after the dimerization of the coumarin groups

了明显的 CD 信号,但强度较 CODA LB 膜均有所减弱,如图 8 所示. 香豆素二聚后,分子间的立体位阻不规则排列阻碍了二乙炔链的紧密平行排列,不利于聚二乙炔主链螺旋结构的形成.

3 结论

设计合成了 2 种香豆素取代二乙炔单体,研究了柔性间隔基对香豆素取代二乙炔单体在气-液界面的组装、单体 LB 膜的聚合以及聚二乙炔主链螺旋结构形成的影响. 尽管 CODA 分子是非手性的,但其 LB 膜均表现出明显的宏观手性信号. 这是由于在压缩过程中香豆素基团间强烈的 π - π 堆积,形成了螺旋排列,显示出超分子手性. 而 CO2DA LB 膜中分子排列较松散,香豆素基团间无法形成紧密有序的规整排列,没有观察到明显的 CD 信号. 经 254 nm 紫外光辐照, CODA LB 膜聚合成蓝相,聚二乙炔主链表现出明显的宏观手性. 而 CO2DA LB 膜聚合后同时存在有效共轭链长较长的蓝相聚二乙炔主链和共轭链长较短的红相聚二乙炔主链,薄膜无明显的宏观手性. LB 膜中香豆素功能基团的排列对聚二乙炔主链螺旋结构的形成有决定性的影响.

REFERENCES

- Chen X Q, Zhou G D, Peng X J, Yoon J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4610 ~ 4630
- Liu H B, Xu J L, Li Y J, Li Y L. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 1496 ~ 1508
- Sun X M, Chen T, Huang S Q, Li L, Peng H S. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 4244 ~ 4257
- Lee J, Kim J. *Chem Mater*, 2012, 24: 2817 ~ 2822
- Pan X J, Wang Y L, Jiang H, Zou G, Zhang Q J. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3604 ~ 3610
- Zhong L, Zhu X F, Duan P F, Liu M H. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 8871 ~ 8878
- Ye Q, You X, Zou G, Yu X W, Zhang Q J. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2775 ~ 2780
- Wang Y, Li L, Yang K, Samuelson L A, Kumar J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7238 ~ 7239
- Carpick R W, Sasaki D Y, Marcus M S, Eriksson M A, Burns A R. *J Phys: Condens. Matter*, 2004, 16: R679 ~ R697
- Chen X, Hong L, You X, Wang Y L, Zou G, Yu X W, Zhang Q J. *Chem Commun*, 2009, 1356 ~ 1358
- Lee J, Yarimaga O, Lee C H, Choi Y K, Kim J M. *Adv Func Mater*, 2011, 21: 1032 ~ 1039
- Yoon B, Lee S, Kim J M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1958 ~ 1968
- Kolusheva S, Yossef R, Kugel A, Katz M, Volinsky R, Welt M, Hadad U, Drory V, Kliger M, Rubin E, Porgador A, Jelinek R. *Anal Chem*, 2012, 84: 5925 ~ 5931
- Peng H S, Sun X M, Cai F J, Chen X L, Zhu Y C, Liao G P, Chen D Y, Li Q W, Lu Y F, Zhu Y T, Jia Q X. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 738 ~ 741
- Yoo I, Song S, Yoon B, Kim J M. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 1256 ~ 1261
- Huang X, Liu M H. *Chem Commun*, 2003, 66 ~ 67
- Zhang Y Q, Chen P L, Liu M H. *Chem Eur J*, 2008, 14: 1793 ~ 1803
- Duan P F, Qin L, Liu M H. *Langmuir*, 2011, 27: 1326 ~ 1331
- Zou G, Jiang H, Zhang Q J. *J Mater Chem*, 2010, 20: 285 ~ 291
- Zou G, Jiang H, Kohn H, Manaka T, Iwamoto M. *Chem Commun*, 2009, 37: 5627 ~ 5629

21 Wong D Y,Griffin D R,Reed J,Kasko A M. *Macromolecules*,2010,43:2824 ~ 2831
22 Chung J W, Lee K,Neikirk C,Nelson C M,Priestley R D. *Small*,2012,8:1693 ~ 1700

THE EFFECT OF FLEXIBLE SPACER ON THE
PHOTOPOLYMERIZATION AND CHIRALITY FORMATION
OF THE COUMARIN-SUBSTITUED DIACETYLENE LB FILMS

Yang-yang Xu, Jing-guo Li, Wen-long Hu, Gang Zou, Qi-jin Zhang

(CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,

Key Laboratory of Optoelectronic Science and Technology in Anhui Province, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Two kinds of coumarin substituted diacetylene monomers, named as CODA and CO2DA, were designed and synthesized. The effect of the flexible spacer on their interfacial behavior, photo-polymerization of their resulting LB films and the chirality formation of polydiacetylene (PDA) backbone was investigated and discussed in detail. LB films of coumarin substituted diacetylene monomer could be prepared at 35 mN/m on water subphase through LB technique. Although the above CODA monomers were achiral, the CODA LB films exhibited obvious CD signal, which should be ascribed to the overcrowded packing of coumarin units upon compression. As for CO2DA sample, no obvious CD signal could be observed. Strong collective noncovalent interaction (π - π stacking) was believed to be responsible for the formation of the chiral supramolecular assemblies. When exposed to UV irradiation with 254 nm light, LB films derived from CODA could be polymerized into blue phase and yield obvious chirality for PDA chain although CODA monomer was achiral. However, no obvious CD signal could be observed for the films derived from CO2DA PDA backbone. It was demonstrated that the intermolecular irregular arrangement of the coumarin groups in the LB films was not favorable for the topo-polymerization and chirality formation of PDA backbone.

Keywords Flexible spacer, Coumarin, Polydiacetylene, LB films, Supramolecular chirality