芴类化合物的研究新进展

霍延平^{*a} 方小明^a 黄宝华^{*a} 张焜^a 聂晓李^a 曾和平^{*b}^(a) 广东工业大学轻工化工学院 广州 510006^(b) 华南理工大学化学与化工学院 功能分子研究所 广州 510640

摘要 芴及其衍生物是一类重要的具有刚性平面联苯结构的化合物, 分子内含有较大的共轭体系, 这种特殊的刚性稠环结构使芴类化合物表现出许多独特的光电性能及生物活性, 在光电材料、医药等多领域具有潜在的广泛应用. 更为重要的是芴类化合物易于进行结构修饰, 在芴环上可方便地引入各种功能基, 芴类衍生物的合成及其开拓芴类化合物潜在的新用途, 成为近些年来十分活跃的研究领域, 且发展迅速. 结合自己的工作, 参考国内外文献, 全面综述了芴类化合物在有机电致发光材料、双光子吸收材料、光致变色材料、太阳能电池材料和生物医药等领域的研究与开发新进展, 并对其发展趋势作了展望.

关键词 芴; 有机发光材料; 太阳能电池; 双光子吸收; 光致变色; 生物传感器

New Progress of Researches in Fluorene Compounds

Huo, Yanping^{*a} Fang, Xiaoming^a Huang, Baohua^{*a} Zhang, Kun^a
Nie, Xiaoli^a Zeng, Heping^{*b}^(a) School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006^(b) Institute of Functional Molecular, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640

Abstract Fluorene and its derivatives are important compounds, which have biphenyl structure with rigid plane, as well as large π -conjugated system. These special structures of fluorene compounds endow their distinct various functions, properties and biological activities, as well as wide potential application in photoelectrical materials, medicinal agents and so on. More importantly, the fluorene compounds are easily modified and various functional groups could be conveniently introduced into the fluorene ring. The syntheses of fluorene derivatives and their potential applications were extensively investigated and have been become highly active highlight in recent years, and the progress is quite rapid. Combining with our researches and referring other works from literatures, this paper systematically reviews the recent advance in the research and development of fluorene in organic electro-luminescence materials, two-photon absorbing materials, photochromic materials, solar cells, medicinal chemistry and so on. The perspectives of the foreseeable future are also presented.

Keywords fluorene; organic light emitting materials; solar cell; two-photon absorption; photochromic; biosensor

芴类化合物因其在光电材料、太阳能电池、生物医药等多领域广阔的应用前景一直受到人们的青睐^[1~4]. 芴具有特殊的刚性平面联苯结构, 其衍生物表现出许多独特的光电性能及生物活性. 芴类化合物结构(1)特点: (1)芴环是特殊的联苯结构, 具有较高的热稳定性和光化学稳定性, 固态芴的荧光量子效率高达 60%~80%,

带隙能大于 2.90 eV; (2)分子内具有更大的共轭吸收波长; (3)具有更明显的电致发光、光致发光(磷光和荧光)现象; (4)其 2 位、7 位以及 9 位碳上易于进行结构修饰引入多种官能团; (5)芴本身是煤焦油的分离产品之一, 产量大, 价格低廉, 原料易得. 芴这些特殊结构使其衍生物在诸如光电材料、生物、医药等领域具有潜在的广

* E-mail: tigerhuo1974@yahoo.com.cn; huangbaoh@163.com; hpzeng@scut.edu.cn

Received April 19, 2012; revised May 16, 2012; published online May 22, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172047, 21071054), the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (Nos. 2008B010800030, 2009B091300045) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of South China University of Technology (No. 2009ZM0179).

国家自然科学基金(Nos. 21172047, 21071054)、广东省科技(Nos. 2008B010800030, 2009B091300045)和华南理工大学中央高校基本科研业务费(Nos. 2009ZM0179)资助项目.

泛应用,近些年来得到了广泛的研究与开发.在光电材料领域中,茆类衍生物如高分子材料聚茆作为有机光电材料,已成为一种非常重要并被许多学者认为最有希望商业化的蓝光材料^[5,6].近年来从理论和实验上寻找和设计合成具有大的双光子吸收截面的分子材料成为当前分子光子学领域的热点研究问题.茆类衍生物因具有较大的电子离域、高的荧光量子产率和好的光热稳定性,成为一类备受关注的双光子吸收材料.随着太阳能电池器件的快速发展,有机太阳能电池材料的开发越来越受到人们的重视,茆类化合物因其空穴传输性能好,能隙高,被逐渐应用于制备有机太阳能电池材料^[7-9].而在生物领域,已经有多种茆类衍生物作为生物传感元件,其中水溶性聚茆衍生物作为荧光探针已经被成功应用于基因检测、蛋白质/酶浓度及活性测定、抗原抗体识别、细菌检测以及细胞成像等一系列研究,引起了化学家和生物学家的高度重视^[10,11].目前对茆类化合物的研究与开发工作众多,发展迅速,备受关注,结合我们小组的研究工作,本文从实际应用来分类综述了茆类化合物在光电材料、生物、医药等诸领域的研究与开发新状况.

1 在光电材料中的应用

1.1 有机电致发光材料

有机电致发光材料由于具有材料选择广、能耗低、效率和发光亮度高、超薄、全固化、响应速度快、主动发光以及可大面积柔性显示等特点,而有望成为新一代平板显示技术的核心部件,因而成为光电信息领域的研究热点之一.茆及其衍生物之所以能成为有机电致发光材料中的明星分子,主要是由于茆较宽的能隙和高的发光效率等特点.但是茆的电子亲合性小,且聚茆的溶解性有限.茆的“绿色发射”谱带的成因尚未被完全了解,早期研究认为,茆的9位碳原子又比较容易氧化而成为羰基,而羰基对由电子空穴复合产生的激子易形成“陷阱”而有一定的“猝灭”作用,最终会降低器件的发光效率.近期,Goel等^[12,13]提出通过茆和茆酮及其相关支架上的给体-受体部分的适当官能化而使绿光发射谱带移动到蓝色区间来克服此缺陷的新概念/方法.为了获得不同发光颜色的发光材料^[14],调节茆基材料的发光性能,科学家们对茆进行改性研究,茆可以均聚也可以与其他物质通过共聚共混改性.对茆均聚物的改性主要集中在茆的高反应活性的9位碳上.引入的侧基通常为

脂肪碳链、芳香环或者其它基团.引入的侧基一方面提高了聚茆在有机溶剂中的溶解,改善了最终材料的加工成膜性能;另一方面可以通过位阻来调节材料的聚集态结构,在一定温度范围里保持聚茆的晶型稳定,防止激子在高分子主链之间传递淬灭,提高材料的发光效率.

1.1.1 蓝光材料

2007年,Huang等^[15]通过Suzuki聚合得到了交替共聚物**2a**和**2b**.将二辛基茆引入聚茆的9位可以增加其溶解度,同时具有屏蔽主链和减少主链茆9位被氧化的作用,三苯胺基团将有利于提高空穴在阳极界面的注入能力.

Yang等^[16]通过Suzuki偶联反应,引入三苯胺合成了螺旋茆基寡聚物**3**(Eq. 1),螺环结构提高了玻璃化转变温度(197~253 °C),减弱了分子间作用力,因此膜能保持良好的形态稳定性,同时获得很高的荧光量子效率(0.98).

Chen等^[17]通过三步偶联反应合成了由低聚茆片段和推拉电子基团组成的蓝光聚合材料**4**,这些材料更容易实现空穴和电子的注入传输,寡聚物**4**在氯仿溶液中的光致发光量子产率(PLQY)为59%~64%,并且随着茆单元的增加,光学性质发生显著变化,能隙增加.

Liu等^[18]通过利用一种带有含胺基侧链的二溴苯单体和一种侧链有6个碳的茆的硼酸共聚,得到了第一个聚茆类的共轭聚电解质**5**,这种聚合物固态膜的荧光发射峰在424 nm,为典型的聚茆蓝光.随后他们又通过控制聚合物侧链上胺基的季铵盐化程度,研究了聚合物季铵盐程度对荧光性能的影响,发现随着聚合物季铵盐化程度的提高,聚合物无论是在溶液中还是薄膜状态下的荧光都发生逐渐的蓝移^[19].

2012年, Huang等^[20]报道了一系列以螺二芴为核的双功能聚合物, 其中聚合物**6**在支链含有优良的空穴传输基团(三苯胺和咔唑), 同时链端又含有电子传输基团三氮唑, 该聚合物由于同时具备电子和空穴传输能力, 被用来制作深蓝色单层发光器件, 其外量子效率为7.28%, 是迄今为止文献报道最高的深蓝色聚合物发光二极管。

1.1.2 红光材料

Deng等^[21]在钯催化条件下, 通过 Suzuki 偶联反应合成了主链含有噻唑单元, 支链含铱配合物的聚合物**7**,

以聚合物**7**为材料制作高分子发光二极管(PLED)器件时发出的最大红光发射波长为628~634 nm, 其中铱配合物含量为3%的发光度最高为1125 cd/m²。在铱支链结构的影响下, 该配合物的电流效率达到1.2 cd/A, 这说明了噻唑类结构能有效影响磷光化合物的发光性能, 并很好的应用在有机发光二极管(OLED)器件中。

Kaya等^[22]合成了一种高水溶性和半导体的含芴铬金属螯合物**8b** (Scheme 1), 为了获得较高的稳定性他们引入了铬金属原子。同时, 芴结构的存在促进了聚合物的配合程度并提高了其荧光性能。紫外光谱和凝胶渗透色谱(GPC)检测发现该聚合物有明显的红移现象。**8b**的荧光光谱和它在一系列质子与非质子溶剂的高溶解性, 表明该聚合物是一种具有良好的可加工性的红光发光材料, 对于新型红光发光二极管的研究与开发有很大的意义。

1.1.3 绿光材料

为了尝试不经过共聚芴酮或引入其他低能隙基团的方法直接实现聚芴的绿光发射, Xiao等^[23]在9位用烯丙基取代后再进行聚合的方法(Eq. 2), 得到了聚合物**9b**, 并对其发光性质进行了研究。该聚芴材料在溶液中的发光峰位于403 nm, 处于深蓝光区域。其固体薄膜的荧光峰红移至456 nm, 其原因在于烯丙基的存在会增加聚合物链之间的聚集, 从而使得光谱红移并展宽。其电致发光光谱红移至绿光区域(532 nm), 得到了聚合物绿光单峰发射。

Scheme 1

2011年, Wang等^[24]通过 Suzuki 偶联反应, 对茚在 2, 7 位取代合成共轭聚合物 **10**, 其中三苯胺基团的存在能降低聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级. 苯并噻二唑结构的引入能有效地防止聚合物的集聚, 利用聚合物 **10** 作为绿光材料制 OLED 器件, 其电致发光效率高达 2.60 cd/A, 说明器件中注入了高效的平衡载流子.

1.1.4 白光材料

白光聚合物电致发光材料^[25]也是近年来研究的热点之一, 其电致发光器件因其潜在的应用吸引了广大科研者的关注. 从 OLED 加滤光片实现的全彩色显示, 最理想的白光发射应包括三基色(红、绿、蓝)中的三色或者是互补的蓝光与黄光, 且发射光谱要覆盖全部可见光波长范围(400~700 nm), 但是从单一聚合物获得包括三基色的白光发射, 这是相当困难的. 目前, 从单一的 OLED 获得覆盖全部可见光范围的白光发射的方法主要有以下两种体系: 单一高分子体系和高分子共混体系^[26].

鉴于不同组分发光波长、发光效率和键合式是影响单一高分子白光发射性能的主要因素, Wang 等^[27]分别考察了蓝光和橙光组分发光波长及发光效率和主链连接与侧链连接方式对白光效率和色纯度的影响规律. 例如 **11a** 的一个缺点就是色较差, 其色坐标(0.30, 0.40), 位于白光区但不是纯正的白光, 其原因在于 **11a** 中蓝光部分和橙光部分的发光波长不匹配. 通过对橙光羰基亚胺单元的化学结构进行修饰, 将羰基亚胺单元的最大发光波长从 540 nm 红移到 560 nm, 开发出双色白光高分子 **11b**^[28]. 橙光单元发光波长的红移使 **11b** 中橙光部分和蓝光部分的发光峰位很匹配, 大大地提高了色纯度. **11b** 发射纯正的白光, 色坐标(0.35, 0.36), 非常接近于标准白光的(0.33, 0.33). 基于该高分子的单层器件电流效率 3.8 cd/A, 外量子效率 1.5%. 值得强调指出的是, 当器件的驱动电压从 8 V 提高到 14 V 时, 器件的电致发光

光谱保持不变, 而在同样器件条件下, 基于共混物(聚芴和羰基亚胺模型化合物)的器件电致发光光谱表现出明显的电压依赖性, 揭示出单一高分子发射白光的优点和特色.

对于共混高分子体系, 2009 年, Zhang 等^[29]利用红光共聚物 **12b** 和绿光共聚物 **12a** 共混, 通过调节共混比例使 **12a** 链到 **12b** 链间发生不完全能量转移来实现共混膜的绿光发射. 用 $m(\mathbf{12b}) : m(\mathbf{12a}) = 0.3 : 99.7$ 的比例共混膜作 InGaN 基蓝光芯片的荧光下转换材料能实现有效的白光发射. 这种杂合白光器件在 20 mA 电流驱动下相关色坐标为(0.34, 0.32)、色温为 6798 K、色散指数为 85.

2011 年, Moon 等^[30]合成了一种含芴结构的新型白光聚合物 **13b**, 用 **13a** 聚合物制作发光器件测得其发光

13b

效率为 0.50 cd/A, 其电源效率为 0.24 lm/W, 最大亮度值为 1450 cd/m², 通过测试发现相对于聚合物 **13a**, 聚合物 **13b** 的性能更好, 其发光效率、电源效率、最大亮度分别为 0.71 cd/A, 0.34 m/W, 3905 cd/m², CIE(国际照明委员会)坐标为(0.31, 0.35)很接近标准白光, 是较理想的白光材料。

2007 年, Hsieh 等^[31]将发射橙红色磷光的铱配合物引入聚芴的侧链中得到单线态/三线态混合型双色白光高分子 **14**, 这也是发展高效双色白光高分子的有效途径之一。当铱配合物含量达到 0.3% 时, 器件色坐标 (0.33, 0.32), 其发光效率可达到 3.2 cd/A。

1.1.5 黄光材料

为了确保发光器件的性能良好, 必须保证电荷注入和传输平衡。器件的发光效率低主要是由两极的电子、空穴注入及传输不平衡引起的。平衡电子、空穴注入和

传输的一个有效策略是通过化学合成, 将具有电子传输性能和空穴传输性能的部分键合为一体^[32], 这样可以将同时具有电子传输和空穴传输双重功能的材料组装成单层发光器件。单层发光器件制作方便, 发光颜色稳定, 在实际应用方面, 简化了工艺, 降低了成本, 具有广阔的商业化前景。8-羟基喹啉金属配合物及其衍生物具有很好的热稳定性和发光亮度, 是优良电子传输材料。曾和平研究小组^[33,34]利用芴、三苯胺、咔唑等具有良好空穴传输性能的大共轭取代基修饰 8-羟基喹啉的结构或者改变其配位金属原子(主要是对 8-羟基喹啉环上的 2, 5 位或是 7 位进行结构修饰)(Scheme 2), 结果表明: 芴类等单元的引入可以改变 HOMO 与 LUMO 之间的能隙差, 从而改变发光波长, 并利用金属配合物 **15a~15d** 制作了发黄光的单层发光器件。

14

15a ~ 15d

Scheme 2

Yuen 等^[35]设计合成了含有芴单元的 6 种不同系列 (C-N-N) 型铂配合物 (Scheme 3), 对其光物理性质和电致发光特性进行了研究. 结果显示: 该类配合物在有机溶剂中具有较好的溶解性, 可以通过湿法加工制备 OLED 器件. 发射光谱位于 558~601 nm 之间, 主要是由于受激发的分子内和金属到配体电荷转移 (MLCT) 的三重态引起, 最大量子效率为 0.76. 其中由系列 3 的配合物 3d 制得的黄光 OLED 器件: 其发光效率和最大亮度分别为 14.7 cd/A, 27000 cd/m².

1.2 光致变色材料

20 世纪 90 年代, 出现了一种新型的有机光电材料——有机光致变色材料. 由于其在高密度数据存储、全息图像加工和光放大等许多领域具有潜在的应用前景, 因此, 在短短的十几年中, 取得了巨大进展. 在众多的有机光折变材料中, 芴类材料由于其优异的性能而

越来越受到重视, 成为人们研究的重点之一.^[36~38]

1.2.1 新型二芳基乙烯光致变色化合物

对于有机小分子而言, 二芳基乙烯 (DTE) 具有优良的热稳定性、灵敏的响应性、耐久的抗疲劳性, 被广泛认为是最具有前途的光致变色化合物, 也是最有可能实用化的光致变色材料. 2011 年, 曾和平等^[39]设计合成了一种新型二芳基乙烯光致变色分子 16. 由于螺二芴具有正交三维空间结构, 可以避免分子中发色团的紧密堆积, 从而减少聚集或激基缔合物的形成, 提高材料的光学稳定性, 改善材料的热稳定性, 降低分子结晶的趋势, 得到比较稳定的无定型材料. 用螺二芴修饰二芳基乙烯 (DTE), 并且用低芳香稳定化能的呋喃代替传统的高芳香性的噻吩环, 发现其具有良好的光致变色性能, 且稳定性好^[40]. 合成的化合物在紫外光的照射下会发生关环反应 (Eq. 3) 得到新的结构 17.

Scheme 3

1.2.2 二氢喹啉酮类光致变色化合物

2,5-二芳基-1,3,4-噁二唑(OXD)衍生物具有良好的热稳定性、化学稳定性以及高的光致发光量子收益率,因而受到广泛关注. Dürer 等^[41]合成研究的 dihydroindolizines (DHIs)和 dihydro 5-azaindolizines (DHAIs)是有名的光致变色材料,也被认为是未来存储设备和电子设备最有前景的替代品,这两种材料都是基于电环化却有着截然不同的形式:开环式和闭环式. 在这个基础上,2010年,Ahmed 等^[37]在钼催化条件下通过交叉偶联反应在 OXD 结构上添加茚骨架,合成了化合物 **18a**,该化合物在紫外光的照射下回变成开环式的化合物 **18b** (Eq. 4),其发光性能也有了很大的改变.

1.3 双光子吸收材料

相对于传统的单光子吸收(one-photon absorption, 1PA), 双光子吸收(two-photon absorption, 2PA)在很多领域有着明显的优势,可以广泛应用于显微镜^[42]、微加工^[43]、三维数据存储^[44]、光动力学治疗^[45]、光限幅^[46]和生物活性物种的局部释放^[47],因而吸引了研究人员的极大兴趣. 茚类衍生物因具有较大的电子离域、高的

荧光量子产率和好的光热稳定性,成为一类备受关注的双光子吸收材料. 研究表明:以茚环为共轭骨架,并且在骨架两端连接强的电子受体一给体(A- π -D)或强的给体一给体(D- π -D)或强的受体一受体(A- π -A)的有机分子,在强的激光脉冲作用下会发生双光子吸收. 因此,茚环作为一类优秀的非线性生色团,通过改变电子给体的给电子能力或受体的吸电子能力和共轭链的长度,已经被设计出一系列具有大的双光子吸收截面和强的双光子上转换荧光的有机双光子吸收材料^[48~52].

2010年,Moura 等^[52]通过量化计算的方法系统研究了含有不同芳香取代基的161个茚类衍生物的双光子吸收性能,芳香取代基包括苯环、五元和六元杂环,以及苯并五元和六元杂环. 研究结果显示:供电子基团取代的分子双光子性能要优于吸电子基团取代的分子,而且其共轭程度越大,双光子吸收截面也越大. 其中理论值最大的是分子 **19a** 和 **19b**,吸收截面分别为 3408 和 3138 GM. 该研究为如何设计性能优异的双光子吸收材料提供了理论指导.

2010年,Belfield 等^[53]报道了以茚为核的两个 D- π -A 和两个 A- π -A 的茚类衍生物 **20a~20d**,该类化合物具有高的荧光量子产率(0.86~0.98)和大的双光子吸收截面(220~1060 GM). 其中噻吩环和烷基链的引入会有助于增大双光子吸收截面. 进一步用于双光子荧光显微成像研究显示:化合物 **20a** 可以有效地富集在细胞质中且具有低的细胞毒性的.

Qin 等^[54]通过 Suzuki 反应设计合成了含苄基、三苯胺给体单元和二氰基吡啶受体单元的聚合物 **21**, 该聚合物在有机溶剂中具有良好的溶解性和热稳定性. 利用双光子激发荧光光谱研究了溶剂效应和浓度对其双光子吸收性能的影响, 研究表明: 在 940 nm 激光的激发下, 在中等极性的二氯甲烷溶剂中其具有最大的吸收截面 13260 GM. 而在氯仿溶剂中, 其吸收截面会随着聚合物的浓度增大而减少, 表明在该溶剂中其双光子吸收过程并不是单纯的链内过程.

Huo 等^[55]利用皮秒激光光源分别研究了含 3 个 (**22a**), 5 个 (**22b**) 和 7 个 (**22c**) 苄基单元的三种寡聚苄基非线性光学性能: 包括三光子吸收、双光子吸收和激发态吸收, 研究结果显示: 随着苄基单元的增多, 三光子吸收转为双光子吸收, 其中 **22a** 三光子吸收横截面值为 $1.36 \times$

$10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$. **22b** 和 **22c** 的双光子吸收横截面值分别为 1230 和 1780 GM.

1.4 在太阳能电池上的应用

聚苄基及其衍生物是一类优异的电致发光材料, 具有较高的热和化学稳定性, 及较好的成膜性. 通常情况下, 聚苄基具有较大的能带隙 (3.68 eV), 被广泛用于发光二极管 (OLED) 的蓝光材料^[56]. 然而大的能带隙在作为光伏材料应用方面是非常不利的. 所以一般苄基的均聚物很少直接用在有机太阳能电池领域^[57,58].

1.4.1 苄基类窄带隙聚合物

2003 年, Svensson 等^[3]首先报道了苄基与二噻吩苯并噻二唑 **23a** 的共聚物 **23b**, 它的设计思路开启了聚苄基光伏材料设计的一个新的起点. 通过选择与窄带隙的单体二噻吩苯并噻二唑共聚, 使吸收波长红移, 拓宽了吸收带宽, 使其吸收覆盖整个可见光区域. 基于 **23b**/PCBM 的初步光伏器件结果为: $\text{VOC} = 1.04 \text{ V}$, $\text{JSC} = 4.66 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.46$, $\text{PCE} = 2.2\%$. 高效率获得的原因在于聚合物宽的吸收和高的迁移率.

Liu 研究组^[59,60]合成了以苄基为基础与苯并噻二唑并噻啉单元共聚的系列共聚物 **24a**, **24b**, **24c**. **24a** 的 HOMO 和 LUMO 能级分别是 -5.6, -3.6 eV. 带隙是 2.0 eV, 光谱响应范围 300~850 nm. 基于 **24a**/PCBM (1:6) 的本体异质结光伏器件在模拟太阳光照下, $\text{VOC} = 0.78 \text{ V}$, $\text{JSC} = 3.0 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 0.96\%$.

22b

22c

23a

23b

PCBM

以 **24a** 为基础, 在苯环上连接上烷氧基以后, 得到了 **24b**^[61]. 基于 **24b**/PCBM (1 : 3) 的本体异质结光伏器件在 100 mW/cm² 光照下, 最佳的器件结果为 VOC = 0.59 V, JSC = 8.88 mA/cm², FF = 0.42, PCE = 2.2%. 烷氧基的引入, 不仅提高了聚合物的溶解性和平均分子量, 而且可以调控 HOMO/LUMO 能级. **24b** 具有更高的

24a

24b

HOMO 和 LUMO 能级: 分别是 -5.0, -3.4 eV. 这样使得它的 Ed 值更大, 更有利于电子从 **24b** 的 LUMO 轨道跃迁到 PCBM 的 LUMO 轨道上. **24b** 更窄的带隙 1.6 eV, 也从它的光谱响应范围 500~800 nm 得到了验证.

研究发现在 **24c** 与 PCBM 的混合膜中, 并没有观测到荧光猝灭现象(图 1), 表明苯并噻二唑并噻喔啉单体具有很强的接受电子能力, 它与苝的共聚, 使得 **24c** 的具有更低的 LUMO 轨道能量, 实验值为 -4.0 eV, 比 PCBM 的报道值 -3.8 eV 还要低. 禁阻了电子向 PCBM 的跃迁. 然而当 **24c** 和 BTPF [3'-(3,5-bis-trifluoromethyl-phenyl)-10-(4-nitrophenyl)pyrazolino[70]fullerene]混合时, 可以观测到部分的荧光猝灭, 表明它们之间发生了电子转移. 原因是 BTPF 具有更低的 LUMO 能量: -4.1 eV. 促进了给体 **24c** 与 BTPF 之间的电子转移. 基于 **24c**/BTPF (1 : 4) 的本体异质结光伏器件. 在模拟太阳光照下, VOC = 0.58 V, JSC = 3.4 mA/cm², FF = 0.54, PCE = 0.7%.

1.4.2 茆类含磷光金属配合物的聚合物

当前聚合物/富勒烯太阳能电池效率低的重要原因之一是聚合物活化层太薄. 而增加活化层的厚度可提高光子吸收效率, 但这又与激子需要较小的扩散长度相矛盾. 所以提高激子的扩散长度就显得意义重大. 激子的扩散长度, 依赖于它的迁移率和寿命. 而三线态的激子比单线态激子具有更长的寿命. 所以含有磷光金属配合物的聚合物是潜在的高效聚合物太阳能电池材料.

图1 聚合物 **24c** 和 PCBM 以及 BTPF 的分子间电子转移示意图Figure 1 Illustration of electron transfer between polymer **24c** and PCBM or BTPF

Hou 等^[62]用 Suzuki 偶合反应合成了主链含 Pt 的卟啉配合物的红色电致发磷光聚合物 **25**, 实验证明 Pt 被成功地插入到聚合物的主链中. 荧光光谱的衰退现象说明这些聚合物的发射是三线态发射. 当聚合物中 Pt-TPP 含量为 0.5% 时, 苝链段的荧光发射即被完全淬灭了. 其中基于 **25** (Pt-TPP 含量为 1 mol%) 的器件的量子效率最高, 在 676 nm 处为 0.43%. 利用这种化合物制备的光伏器件的能量转换效率较低可能由分子中各功能组分的配比及匹配问题导致的. 尽管该化合物的合成路线非常复杂, 效率较低, 但它能有效的避免在异质结太阳能电池中各组分间的相分离, 为以后的研究拓宽了思路.

2008 年, Holdcroft 等^[63]利用 Suzuki 反应, 设计合成了支链含有铱配合物, 主链由苝单元与苯联吡啶单元共聚的聚合物 **26a**, 同时与不含铱配合物的聚合物 **26b** 进行了对比研究: 发现经过激发以后, **26b** 的荧光发射光谱的峰值在 422 nm. 而 **26a** 的磷光发射光谱峰值在 596

nm, 磷光三线态的寿命为 0.26 μ s. 当 **26a** 与 PCBM 共混时, 它的磷光被完全猝灭. 表明聚合物的三线态激子与 PCBM 之间发生了有效的电子转移. **26a**, **26b** 与 PCBM 共混(重量比 1:4)的电池效率分别为: 0.07%, 0.002%. 结果证实了长寿命的三线态激子有利于提高光电转换效率.

Liu 等^[64]合成了一系列含噻吩基和重原子铂的聚苝衍生物 **27a**~**27d**, 该类聚合物可溶, 在可见光区域有吸收. 将其与 PCBM 制成异质结太阳能电池, 能量转化效率最高为 2.9%. 通过研究发现, 光伏性能和聚合物链上噻吩基的数量有关: 增加噻吩基的数量, 电池性能加强. 并详细解释了噻吩链长度对提高电池性能和电荷传输性能的影响. 在共聚物和可溶性富勒烯混合薄膜中, 纳

米相的可控分离有助于形成载流子传输的连续通道,从而提高聚合物光伏器件的光电流。

2 在生物医药领域的应用

2.1 水溶性聚苝衍生物的生物传感器上的应用

生物传感器是感知生物体内的各种生理的、生化的和病理的信息,把它们传递出来并转换为易处理的电信号的装置。基于共轭聚合物的新型生物传感体系对于阐明生物体系中的信息传递,特别是对疾病的早期诊断方面具有重要的应用前景。水溶性聚苝衍生物由于具有很好的化学和热稳定性、高的荧光量子产率以及 C^9 位易于修饰等特性,近年来在生物传感领域得到了广泛应用^[65-69]。

水溶性的聚苝衍生物主要是通过 C^9 位侧链修饰上亲水的离子基团,主要有阳离子和阴离子两种。由于侧链带有阳离子基团的聚合物能与带有负电荷的 DNA、RNA 和蛋白质等形成静电复合物,从而实现特异识别,阳离子水溶性聚苝衍生物被广泛研究。被广泛应用的阳离子聚合物主要是含有季铵盐类基团的聚合物。最早报道的是 Bazan 小组^[70]将侧链为二甲胺基的苝单体和苯二硼酸,通过 $PdCl_2-(dppf)$ 催化在 THF/ H_2O 溶液中进行 Suzuki 聚合得到了侧链含有二甲胺基的共聚物,然后加入碘甲烷将二甲胺基季铵化得到了水溶性聚苝衍生物 **28a**。由于以上合成方法中的带有胺基侧链的苝单体不易分离纯化,他们在先前的合成路线上加以改进,首先在苝单体的 C^9 位修饰上末端为溴取代的烷基链,再以同样的方法合成了阳离子水溶性聚苝衍生物 **28b**。Wang 等^[71]利用阳离子水溶性聚苝的荧光放大效应设计发展了高灵敏度的 H_2O_2 和葡萄糖检测体系。检测体系由水溶性聚苝(**28b**)和硼酸酯保护的荧光素(F1-BB)组成。2007 年, Wang 等^[69]制备了荧光素标记的 DNA 与阳离子聚苝 **28b** 的静电复合物,通过测定聚苝和荧光素之间的荧光共振能量转移(FRET)信号,实现了对限制性及非限制性核酸内切酶的灵敏检测。其中核酸酶 S1 的检测限(LOD)非常低,与目前报道的最灵敏的检测方法

处于同一数量级。

2004 年, Pei 小组^[72]报道了一种带咪唑功能团的聚苝在四氢呋喃(THF)溶液中可以实现对 Cu 的高选择性检测。在此基础上, Wang 等^[73]合成了侧链带咪唑功能团的阳离子聚苝 **28c**, 利用其对 Cu^{2+} 的络合能力设计了一种新的检测一氧化氮(NO)的体系(图 2)。该体系由三部分组成: 阳离子聚苝 **28c**、二价铜离子和 NO。 Cu^{2+} 通过 NCu 相互作用与聚苝结合, 通过光诱导的电子转移过程将聚苝的荧光淬灭。加入 NO 后, NO 将顺磁性的 Cu^{2+} 转变成抗磁性的 Cu^+ , Cu^+ 不能有效地淬灭聚苝, 荧光得到恢复。该体系具有很高的选择性, 其它几种与生物相关的氮化合物如 $NOBF_4$, $NaNO_2$ 和 $NaNO_3$ 都不能使聚苝的荧光恢复。这种阳离子聚苝/ Cu^{2+} 的体系可作为高灵敏性和高选择性检测 NO 的平台。

2.2 苝偶氮基化合物的合成及对植物生长的作用

根据活性亚结构连接原理, 如将水杨醛、苝环和氨基硫脲结合到同一分子中, 以期获得新的生物活性的化合物, 邵宇^[74]以苝环为骨架, 通过偶氮基与系列水杨醛^[75]偶联(Eq. 6)合成了系列苝偶氮基水杨醛缩氨基芳基硫脲衍生物 **29**, 用平皿培养法对其进行了植物生长调节活性测试。合成化合物与同浓度的吲哚乙酸相比, 在较低浓度下对油菜籽的生长均有促进作用。当化合物浓度从 1 mg/L 增至 100 mg/L 时, 多数化合物表现出高浓度抑制植物生长低浓度促进植物生长的规律。

2.3 人工合成的苝类药物

Atemether-Lumefantrine(商品名为 Coartem)是一种

图 2 基于水溶性聚苜衍生物 28c 的 NO 检测示意图

Figure 2 Schematic representation of the NO sensor based on the fluorescence turn on of water soluble polyfluorene 28c

高效、低耐药性的抗疟疾复方药物, 2009 年 4 月 7 日由美国食品药品监督管理局(FDA)批准上市. 该药由诺华公司生产, 用于治疗成人和体质量至少 5 kg 的儿童急性无并发症疟疾感染. 有关其制备方法文献[76]已报道. Ate-mether-Lumefantrine (30a~30b)是由抗疟药物蒿甲醚和苯苄醇按固定质量比 1:6 组成的复方制剂. 其有效成分为蒿甲醚, 属青蒿素的衍生物, 具有杀虫速度快、控制症状迅速的优点, 但复发率高. 苯苄醇是一种合成的苄乙醇类化合物, 具有较强的灭无性体作用, 毒副作用小, 安全范围大, 治愈率较高, 但其发挥作用比较缓慢. Ate-mether-Lumefantrine 的显效速度与蒿甲醚相同, 根治率高, 克服了蒿甲醚复发率高的缺点, 弥补了苯苄醇显效慢的不足, 从而达到扬长避短、优势互补的作用.

3 其他领域的应用

聚芳醚具有优异的耐高温性能、力学性能和绝缘性

能, 广泛应用于航天、航空、电子、电器、核能、军工等尖端领域^[77]. 据最新文献[78]报道, 以双酚苄、二烯丙基双酚 A、二氟二苯甲酮为单体合成一种含苄可交联聚芳基醚酮(PAEK, polyaryletheretherketone) 31, 并对其性能进行了表征. 得出结论是: 聚合物具有较高的本体粘度和转化率; 聚合物在交联前具有很好的溶解性, 可以通过热引发交联固化的方式, 制备交联型的含苄 PAEK,

交联效果随侧链不饱和双键含量的增加而变好, 交联后的聚合物具有很好的耐溶解性; 聚合物具有良好的耐热性能, 且 T_g 随侧链不饱和双键含量的增加而提高^[79].

质子交换膜(PEM, Proton exchange membranes)是燃料电池的关键组件之一, 其性能与价格直接影响燃料电池的商业应用发展. 目前商品化的杜邦公司 Nafion 系列质子交换膜, 聚合物骨架含有 C—F 键, 具有良好的化学和电化学稳定性. 但是 Nafion 膜对甲醇的高渗透率会降低电池工作效率, 并且由于生产工艺复杂而成本较高, 因此研制低成本、化学性能良好的质子交换膜一直备受关注. 聚芳醚酮由于具有良好的化学和电化学稳定性、机械性能和热稳定性能, 被多篇文献报道用作质子交换膜, 但其容易被水解和氧化降解. 为了得到更稳定的聚合物电解质膜, 孟跃中等^[80]曾报道以双酚茱为单体的磺化聚芳醚酮(**32a**)作为 PEM, 具有良好的电化学性能^[81]. 将十氟联苯引入与双酚茱聚合, 并以单体磺化二氟酮调节聚合物的磺化度, 得到部分含氟的聚合物 **32b** 作为 PEM. 预计 C—F 键的引入可以进一步提高 PEM 的稳定性.

近年来很多科学家开始关注以阴离子交换膜(AEM, anion-exchange membranes)为电解质的碱性燃料电池^[82,83], 该种燃料电池与 PEM 燃料电池相比, 具有高效率和低成本等优势, 原因如下: (1)具有良好的氧化还原反应动力学; (2)可以选择更多的以过渡金属为基础的阴极催化剂. 但是现有 AEM 的离子导电性和稳定性能都不如 PEM. 所以科学家致力于开发性能更好的 AEM 材料. Tanaka 研究小组近期合成了一系列含氨基取代茱类单元的聚芳醚衍生物 **33a**^[84,85], **33b**^[86]. 研究证实该类聚合物具有良好的阴离子传导性能; 化学和热稳定性. 扫描投射电子显微研究证实: 该类结构规整的多嵌段共聚物具有良好的疏水/亲水相分离, 以及相互联系的离子传输通道. **33b** 作为离子交换膜表现出很高的氢氧离子传输性能, 在 80 °C 时达到 144 mS/cm, 比现有文献报道值都要高; 耐久性检验证实, 在 80 °C 的水中, 连续工作 5000 h, 仍然保持良好的离子传输性能, 将其用于肼碱性燃料电池, 在电流密度为 826 mA/cm² 时, 最大功率密度为 297 mW/cm².

4 结束语

芴类化合物含有的刚性平面联苯结构、拥有的高荧光量子效率和能隙、明显的电致发光和光致发光现象、大的共轭吸收波长以及易于在其刚性的芴环上引入多种功能基团等,使得芴类化合物在光电材料、生物、医药等众多领域已显示出广泛的潜在应用,相关领域的研究十分活跃,并取得了许多重要的研究成果。尽管如此,在许多领域还需要进一步深入。

今后芴类衍生物作为有机电致发光材料的研究重点仍需集中在提高材料发光的饱和纯度、发光效率、材料对载流子的传输能力以及降低材料启动电压和延长器件寿命等方面;对于光致变色材料,如何解决疲劳现象直接导致光致变色商品的使用寿命缩短,商品性价比降低的问题,提高市场竞争力是现在急需解决的问题之一;芴类衍生物作为太阳能电池材料的研究起步比较晚,效率也较低,想要获得溶解性好、电子亲和能高、载流子迁移率高的聚合物太阳能电池仍任重道远;芴类衍生物作为生物传感材料的研究虽然取得了一定的成果,但距离临床实际应用还有很多问题需要解决,需要进一步研究聚合物生物传感的机理、寻找高效的荧光能量转移体系,利用共轭聚合物为探针从多角度深入研究基因水平上的生命反应过程;研发结构新颖的人工合成的芴类化合物作为药物的研究应该得到更多的重视,随着世界疾病种类日益繁多,此领域的研究将更为活跃。

综上所述,芴类化合物显示出很大的发展潜力和宽广的潜在应用,我们有理由相信,随着化学、物理学、材料学、生物学和药学等多个学科的发展,芴类化合物的研究与开发将更为活跃,有关芴类化合物的合成及其

在材料、生物、医药的研究与应用必将取得更大的突破,必将有更多的芴类化合物在有机光电材料、生物、医药等诸多领域得到实际应用,造福人类。

References

- [1] (a) Schluter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533.
(b) Zhong, H. L.; Lai, H.; Fang, Q. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2423.
(c) Sun, J.; Lai, H.; Zhong, H. L.; Fang, Q. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 7772.
- [2] Stork, M.; Gaylord, B. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 3613
- [3] Svensson, M.; Zhang, F. L.; Veenstra, S. C. *Adv. Mater.* **2003**, *15*(12), 988
- [4] Cliferson, T.; Aurore, L.; Kevin, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4012.
- [5] Pei, J.; Liu, X. L.; Huang, W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 323.
- [6] Liu, B.; Yu, W. L.; Huang, W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4975.
- [7] Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- [8] Okamoto, T.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308
- [9] Snaith, H. J.; Greenham, N. C.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1640.
- [10] Werts, M. H. W.; Gmouh, S.; Mongin, O.; Pons, T.; Desce, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (50): 16294
- [11] Zhou, X. H.; Yan, J. C.; Pei, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7078.
- [12] List, E. J. W.; Guentner, R.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374.
- [13] (a) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Homes, A. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 402
(b) Goel, A.; Chaurasia, S.; Kumar, V.; Manoharan, S.; Anand, R. S. *CN 102046598*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, *151*, 458971].
- [14] Andrew, C.; Grimsdale, A. H.; Khai, L. C.; Rainer, E. M.; Pawel, G. J.; Andrew, B. H. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.
- [15] Zhang, L.; Lin, Z. Q.; Gu, J. F.; Huang, W. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2010**, *26*(7), 1934 (in Chinese).
(张龙, 林宗琼, 顾菊芳, 黄维, 物理化学学报 **2010**, *26*(7), 1934.)
- [16] Jiang, Z. Q.; Liu, Z. Y.; Yang, C. L.; Zhong, C.; Qin, J. G.; Yu, G.; Liu, Y. Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3987.

- [17] Zhen, C. G.; Chen, Z. K.; Liu, Q. D.; Dai, Y. F.; Shin, R. Y. C.; Chang, S. Y.; Kieffer, J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2425.
- [18] Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Chem. Commun.* **2000**, 551.
- [19] Guo, J. G.; Cui, Y. M.; Lin, H. X.; Xie, X. Z.; Chen, H. F. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2011**, *219*, 42.
- [20] Huang, C. W.; Tsai, C. L.; Liu, C. Y.; Jen, T. H.; Yang, N. J.; Chen, S. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1281.
- [21] Deng, J. Y.; Liu, Y.; Wang, Y. F.; Tan, H.; Zhang, Z. Y.; Lei, G. T.; Yu, J. T.; Zhu, M. X.; Zhu, W. G.; Cao, Y. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1836.
- [22] Yildirim, M.; Kaya, I. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 13.
- [23] Xiao, L. X.; Hu, S. Y.; Kong, S.; Chen, Z. J.; Qu, B.; Gong, Q. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*(4), 977 (in Chinese).
(肖立新, 胡双元, 孔胜, 陈志坚, 曲波, 龚旗煌, 物理化学学报 **2011**, *27*(4), 977.)
- [24] Wang, K. L.; Leung, M. K.; Hsieh, L. G.; Chang, C. C.; Lee, K. R.; Wu, C. L.; Jiang, J. C.; Tseng, C. Y.; Wang, H. T. *Org. Elec.* **2011**, *12*, 1048.
- [25] Jiang, H. J.; Huang, W. *Prog. Chem.* **2008**, *20*(4), 539 (in Chinese).
(姜鸿基, 黄维, 化学进展 **2008**, *20*(4), 539.)
- [26] Luo, J.; Li, X. Z.; Chen, J. W.; Huang, F.; Cao, Y. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1982.
- [27] Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Acta Polym. Sinica* **2009**, (10), 980 (in Chinese).
(王利祥, 景遐斌, 王佛松, 高分子学报 **2009**, (10), 980.)
- [28] Tu, G. L.; Mei, C. Y.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 101.
- [29] Zhang, Y.; Hou, Q.; Zheng, S. W.; Li, S. T.; Fan, G. H. *J. South China Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2009**, (4), 57.
(章勇, 侯琼, 郑树文, 李述体, 范广涵, 华南师范大学学报(自然科学版) **2009**, (4), 57.)
- [30] Ho, J. S.; Lee, S. M.; Lee, J. Y.; Choi, B. H.; Moon, D. K. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 2451.
- [31] Hsieh, B. Y.; Chen, Y. J. *Polym Sci., Part A: Polym Chem.* **2008**, *46*, 3703.
- [32] Ouyang, X. H.; Wang, G. R.; Zeng, H. P.; Zhang, W. M.; Li, J. J. *Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3511.
- [33] Wang, T.-T.; Zeng, G.-C.; Zeng, H.-P.; Liu, P.-Y.; Wang, R.-X.; Zhang, Z.-J.; Xiong, Y.-L. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6325.
- [34] Zeng, H.-P.; Wang, G.-R.; Zeng, G.-C.; Li, J. *Dyes Pigm.* **2009**, *83*, 155.
- [35] Yuen, M. Y.; Kui, S. C. F.; Low, K. H.; Kwok, C. C.; Chui, S. S. Y.; Ma, C. W.; Zhu, N. Y.; Che, C. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14131.
- [36] Ahmed, S. A. M.; Al-Raqa, S. Y. J. *Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 173.
- [37] Ahmed, S. A. M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 730.
- [38] Ahmed, S. A. M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1373.
- [39] Li, C. H.; Zheng, C. M.; Zeng, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 659 (in Chinese).
(李财花, 郑春梅, 曾和平, 有机化学 **2011**, *31*, 659.)
- [40] Marco, S.; Andres, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8372.
- [41] Dürr, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 413.
- [42] Miller, M. J.; Wei, S. H.; Parker, I.; Cahalan, M. D. *Science* **2002**, *296*, 1869.
- [43] Zhou, W. H.; Kuebler, S. M.; Braun, K. L.; Yu, T. Y.; Cammack, J. K.; Ober, C. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *Science* **2002**, *296*, 1106.
- [44] Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, *245*, 843.
- [45] Bhawalkar, J. D.; Kumar, N. D.; Zhao, C. F.; Prasad, P. N. J. *Clin. Laser Med. Surg.* **1997**, *15*, 201.
- [46] Perry, J. W.; Mansour, K.; Lee, I. Y. S.; Wu, X. L.; Bedworth, P. V.; Chen, C. T.; Ng, D.; Marder, S. R.; Miles, P.; Wada, T.; Tian, M.; Sasabe, H. *Science* **1996**, *273*, 1533.
- [47] Thivierge, C.; Loudet, A.; Burgess, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4012.
- [48] Belfield, K. D.; Morales, A. R.; Kang, B. S.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Chapela, V. M.; Percino, J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4634.
- [49] Yao, S.; Belfield, K. D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5126.
- [50] Belfield, K. D.; Yao, S.; Bondar, M. V. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *213*, 97.
- [51] Yanez, C. O.; Andrade, C. D.; Belfield, K. D. *Chem. Commun.* **2009**, 827.
- [52] Moura, G. L. C.; Simas, A. M. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6106.
- [53] Andrade, C. D.; Yanez, C. O.; Rodriguez, L.; Belfield, K. D. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3975.
- [54] Wang, H. L.; Li, Z.; Shao, P.; Qin, J. G.; Huang, Z. L. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 22.
- [55] Ouyang, X. H.; Huo, Y. P. *Appl. Phys. A* **2011**, *105*, 891.
- [56] Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- [57] Shen, P.; Tang, Y. H.; Jiang, S. H.; Chen, H. J.; Zheng, X. Y.; Wang, X. Y.; Zhao, B.; Tan, S. T. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 125.
- [58] Sahu, D.; Padhy, H.; Patra, D.; Yin, J. F.; Hsu, Y. C.; Lin, J. T.; Lu, K. L.; Wei, K. H.; Lin, H. C. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 303.
- [59] Liu, B. J.; Hu, W.; Chen, C. H. *Polymer* **2004**, *45*(10), 3241.
- [60] Zhang, F. L.; Perzon, E.; Wang, X. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (5), 745.
- [61] Zhang, F. L.; Mammo, W.; Andersson, L. M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2169.
- [62] Hou, Q.; Zhang, Y.; Li, F. *Organometallics* **2005**, *24*, 4509.
- [63] Schulz, G. L.; Holdcroft, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5351.
- [64] Liu, L.; Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Cheung, K. Y.; Fung, M. K.; Lam, W. T.; Djuricic, A. B.; Chan, W. K. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2824.
- [65] Wang, S.; Janice, W. H.; Guillermo, C. B. *Org. Lett.* **2005**, *7*(10), 1907.
- [66] Xing, C. F.; Xu, Q. L.; Tang, H. W.; Liu, L. B.; Wang, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13117.
- [67] Feng, F. F.; He, F.; An, L. L.; Wang, S.; Li, Y. L.; Zhu, D. B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2959.
- [68] Feng, X. L.; Yang, G. M.; Liu, L. B.; Yang, Q.; Wang, S.; Zhu, D. B. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 637.
- [69] Feng, F. F.; Tang, Y. L.; He, F.; Yu, M. H.; Duan, X. R.; Wang, S.; Li, Y. L.; Zhu, D. B. *Adv. Mater.* **2007**, *3490*.
- [70] Stork, M.; Gaylord, B. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 361.
- [71] He, F.; Y. L.; Yu, M. H.; Wang, S.; Li, Y. L.; Zhu, D. B. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 91.
- [72] Zhou, X. H.; Yan, J. C.; Pei, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7078.
- [73] Xing, C. F.; Yu, M. H.; Wang, S.; Shi, Z.; Li, Y. L.; Zhu, D. B. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 241.
- [74] Shao, Y. J. *Hubei Univ. Nat.* **2009**, *27*(2), 152 (in Chinese).
(邵宇, 湖北民族学院学报 **2009**, *27*(2), 152.)
- [75] Zhang, W. X.; Zhang, Y. M.; Wei, T. B. *Appl. Chem.* **2008**, *25*(12), 1460 (in Chinese).
(徐维霞, 张有明, 魏太保, 应用化学 **2008**, *25*(12), 1460.)
- [76] Zhang, F. L.; Mammo, W.; Andersson, L. M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2169.
- [77] Wang, X. J.; Perzon, E.; Delgado, J. L. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*(21), 5081.
- [78] Ding, F. C.; Chen, Q. S.; Lai, S. L.; Li, X. Y. *China Plastics* **2011**, *25*(5), 36 (in Chinese).
(丁富传, 陈清松, 赖寿莲, 李晓燕, 中国塑料 **2011**, *25*(5), 36.)
- [79] Luminata, M.; Elena, P.; Mariana, D. D. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*,

- 1284.
- [80] Han, D. M.; Shu, D.; Wang, S. J.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. *Memb. Sci. Technol.* **2010**, *30*(1), 5 (in Chinese).
(韩东梅, 舒东, 王拴紧, 肖敏, 孟跃中, 膜科学与技术 **2010**, *30*(1), 55.)
- [81] Tian, S. H.; Shu, D.; Meng, Y. Z. *Memb. Sci. Technol.* **2008**, *28*(2), 18 (in Chinese).
(田双红, 舒东, 孟跃中, 膜科学与技术 **2008**, *28*(2), 18.)
- [82] Vorcoe, J. R.; Slade, R. C. T. *Fuel Cells* **2005**, *2*, 187.
- [83] Xu, T. *J. Membr. Sci.* **2005**, *263*, 1.
- [84] Tanaka, M.; Koike, M.; Miyatake, K.; Watanabe, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2657
- [85] Tanaka, M.; Koike, M.; Miyatake, K.; Watanabe, M. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 99.
- [86] Tanaka, M.; Fukasawa, K.; Nishino, E.; Yamaguchi, S.; Yamada, K.; Tanaka, H.; Bae, B.; Miyatake, K.; Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10646.

(Qin, X.)