

烷氧基桥接的苯并菲和茈单亚胺二酯二元化合物的合成及性质研究

孔翔飞^a 刘 鹏^a 王桂霞^{*,a} 夏励婷^a 戴胜平^a
苏 剑^a 廖培海^a 刘 峥^a 穆林平^{*,b}^(a) 桂林理工大学化学与生物工程学院 桂林 541004)^(b) 山西师范大学物理与信息工程学院 临汾 041004)

摘要 柱状相盘状液晶材料具有较高的载流子迁移率,而给体-桥-受体型超分子具有光诱导分子内电子转移的性质。为了使材料兼有这两种性质,我们合成了柔性烷氧基桥连接的、含有苯并菲单元和茈单亚胺二酯单元的二元化合物。其分子结构通过 ¹H NMR, IR, MS 和元素分析进行表征。此外,循环伏安法测试结果表明二元化合物中两个结构单元的能级分别与对应单体的能级保持一致。稀溶液中的紫外可见吸收光谱及荧光光谱结果表明,光照时在给体单元和受体单元间发生有效的能量转移和电子转移。示差扫描热分析仪及偏光显微镜的测试结果表明当桥链碳原子数为 10 和 12 的二元化合物在加热时可形成稳定的液晶柱状相。由此可知,该类化合物具有作为新型有机光伏材料的前景。

关键词 盘状液晶; 苯并菲; 茈单亚胺二酯; 二元化合物; 光诱导电子转移

Synthesis and Properties of Alkoxy-Bridged Triphenylene and Perylene Monoimide Diesters Dyads

Kong, Xiangfei^a Liu, Peng^a Wang, Guixia^{*,a} Xia, Liting^a Dai, Shengping^a
Su, Jian^a Liao, Peihai^a Liu, Zheng^a Mu, Linping^{*,b}^(a) College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)^(b) School of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Linfen 041004)

Abstract Columnar discotic liquid crystals have high charge carrier mobility, and donor-bridge-accepter-based supra-molecular compounds have photoinduced intramolecular electron transfer behavior. In order to make the organic materials possess these two performances, dyads composed of hexaalkoxy triphenylene unit and perylene monoimide diesters unit were prepared in this work. In the dyads, the flexible alkoxy groups were used as bridges, the triphenylene units having six electron-donating alkoxy tails acted as electron donors, and the perylene monoimide diesters units having four electron-withdrawing carbonyls acted as electron acceptors. Their structures were established by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR), infrared spectroscopy (IR), mass spectrometry (MS) and elemental analysis (EA). The photophysical properties were characterized by means of UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results showed that in dilute dichloromethane solutions the absorbance strength of these dyads was the sum of that of their monomers, hexakisethoxy triphenylene (HAT6) and *N*-hexyl-perylene monoimide dihexyl esters (PMD6), and not interfered by the length of flexible bridges. When excited at 475 nm, the strength of the fluorescence of the dyads decreased when the spacers shortened from dodecyloxy, decyloxy, hexyloxy to ethoxy groups. Actually, when the spacer was ethoxy group, the fluorescence of the dyad was almost quenched completely. This is attributed to the photoinduced electron transfer properties (PET) between the donor and acceptor units. When excited at 280 nm, the strength of the fluorescence of the triphenylene units also became weaker when the spacers shortened from dodecyloxy to ethoxyloxy. At the same time, the strength of the fluorescence of the perylene units became stronger. This is attributed to energy transfer from the triphenylene unit to the perylene unit. In addition, their liquid crystalline properties have been studied by polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The results demonstrated that when the spacers were decyloxy and dodecyloxy the dyads possessed columnar liquid crystal behavior in the heating cir-

* E-mail: 2010033@glut.edu.cn; mulinping6266@163.com

Received December 30, 2015; revised January 22, 2016; published online February 24, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 11364013, 21266006), the Education Department of Guangxi Province (No. KY2015YB129) and the Startup Foundation for Doctor of Guilin University of Technology.

国家自然科学基金(Nos. 11364013, 21266006)、广西教育厅(No. KY2015YB129)和桂林理工大学博士启动基金资助项目。

cle, while in the cooling circle only the dyad bearing the dodecyloxy spacer showed mesophase; and dyads bridged by the hexyloxy or ethanyloxy did not show liquid crystal properties in the heating or cooling circle. Electronic energy levels of triphenylene and perylene units of the dyads measured by cyclic voltammetry (CV) are almost the same as that of HAT6 and PMD6, respectively. In conclusion, these dyads have the potential application in the organic photovoltaic field.

Keywords discotic liquid crystal; triphenylene; perylene monoimide diester; dyad; photoinduced electron transfer

盘状液晶自从 1977 年问世以来越来越受到化学工作者的关注^[1-6]。结构简单的盘状液晶通常含有一个具有刚性平面的芳香核, 以及外围 3~8 条柔性侧链^[3,4]。其盘状核之间由于 π 轨道的重叠而存在较强的作用力, 使得盘状分子易于一个叠在另一个上面自组装成分子柱, 即形成液晶柱状相, 因此绝大多数盘状液晶为柱状相结构。沿分子柱子的轴向具有较高的载流子迁移率, 其值通常由下列三个因素决定, 即分子柱内部分子排列的有序性、芳香核的几何尺寸和分子柱内部相邻分子间电子云的重叠程度^[7]。由于有序排列的分子柱可作为一维的载流子传输通道, 使得盘液晶作为新型的有机半导体材料在光电子学领域具有巨大的应用前景^[8,9]。近年来该类材料在有机发光二极管、太阳能电池和薄膜晶体管等领域得到了广泛的研究^[10-12]。

苯并菲类盘状液晶由于原料易得、产物易于提纯、多数易形成柱状相、液晶性质易调控、光电性能优异等特点, 是目前研究地最为广泛、种类最多的盘状液晶材料^[13-21]。按照结构单元的个数来分类, 主要包括苯并菲单体、二聚体、齐聚物和高聚物。其中, 二聚体的两个结构单元通常通过一个柔性或刚性的桥相连接。与单核盘状液晶相比, 由于桥体的联结作用, 盘状核的绕轴运动及柱间滑动等运动受到限制, 极有可能形成更稳定的柱状相; 而且二聚体的分子结构确定, 易于纯化和表征, 具有与高分子相似的易于成膜等加工性能, 因此, 液晶二聚体被认为是研究高分子液晶材料的理想化模型, 得到广泛关注^[22-25]。

以 σ 键连接的电子给体与受体型超分子化合物是一类简单的分子内光诱导电子转移体系, 在光照时生成受体和给体带有不同电荷的离子自由基对^[26]。供电子烷氧基取代的苯并菲富电子, 可作为电子给体单元; 而茚酮衍生物由于羰基的吸收作用而缺电子, 可作为电子受体。此外茚类盘状液晶具有在可见光区有强吸收、光化学稳定性及热稳定性好、结构易于修饰以及合成方法成熟等特点^[27-31]。

目前以有机薄膜为活性层的有机太阳能电池, 本体异质结(Bulk-heterojunction)是应用最广泛的电池构型。活性层的性能对器件的整体性能影响较大, 而影响活性层性质的因素主要有以下三个: 光吸收性能, 需要对太阳光有较宽的吸收光谱和较高的摩尔吸光系数; 载流子迁移率, 即在给体与受体界面生成的载流子应尽可能快

速地迁移到正负极; 给体与受体材料的能级匹配, 因为器件的开路电压与给体的最高占有轨道(HOMO 能级)和受体的最低空轨道(LUMO 能级)的差值成正比^[32]。

在本工作中我们设计并合成了以柔性烷氧基链为桥、含有烷氧基苯并菲单元和茚单亚胺二酯单元的二元化合物, 这类化合物既具有分子内光诱导电子转移的性质, 又可能具有柱状相盘状液晶的性质。

该二元化合物作为有机太阳能电池的活性层材料时, 在理论上能够满足甚至优化上文谈到的三个条件。茚类小分子化合物通常具有宽的吸收带(400~600 nm)和强的捕光能力(最大摩尔消光系数 $\epsilon_{\max}$ 达到 $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[33]; 柱状相盘状液晶材料具有较高的载流子迁移率, 如茚二亚胺类材料是典型的 n-型半导体, 电子迁移率为 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[33], 六戊氧基苯并菲的空穴迁移率也达到 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[34]; 当可见光照射时只有茚单元吸收光能, 电子从其 HOMO 能级跃迁到 LUMO 能级; 由于烷氧基取代的富电子的苯并菲单元可以提供电子, 必定产生光诱导的分子内电子转移, 电子从苯并菲单元转移到茚单元。假如该二元化合物具有柱状液晶性, 则生成的电子和空穴可分别沿着茚单元的分子柱和苯并菲单元的分子柱迁移, 从而快速地被收集到电池的负极和正极。六己氧基苯并菲的 LUMO 和 HOMO 能级分别为 -1.70 和 -5.26 eV^[35], N-烷基茚单亚胺二甲酸酯的 LUMO 能级为 -4.0 eV^[36], 给体苯并菲单元的 HOMO 能级与受体茚单亚胺二甲酸酯的 LUMO 能级之差值约为 1.26 V, 预计能够产生一个数值中等的开路电压^[37]。

本工作设计了一种新型的液晶二元化合物活性层材料, 具有使电子和空穴分别沿盘状液晶受体单元的分子柱和给体单元的分子柱定向迁移的性质, 从而减少载流子的损失, 极有可能提高有机光伏器件的性能。目标化合物的合成路线如 Scheme 1 所示。

1 结果与讨论

1.1 紫外可见吸收光谱分析

为了分析和对比二元化合物的光谱性质, 合成了单体化合物六己氧基苯并菲(HAT6)和茚单亚胺二己酯(PMD6), 其结构式如图 1 所示。

如图 2 所示, HAT6 的光吸收位于紫外光区, 吸收波长在 250~365 nm 之间, 对应于分子轨道 $\pi-\pi^*$ 间的电子

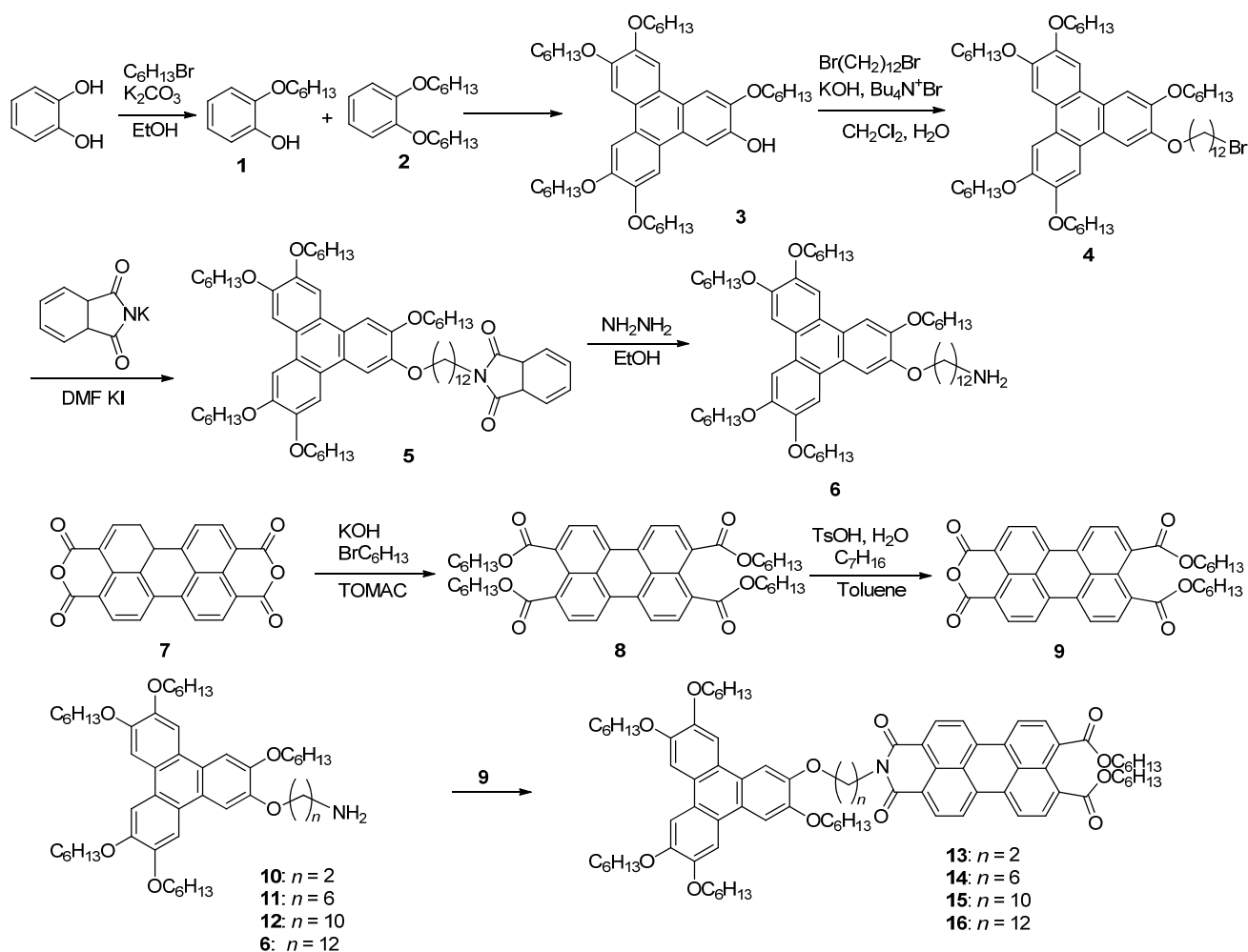
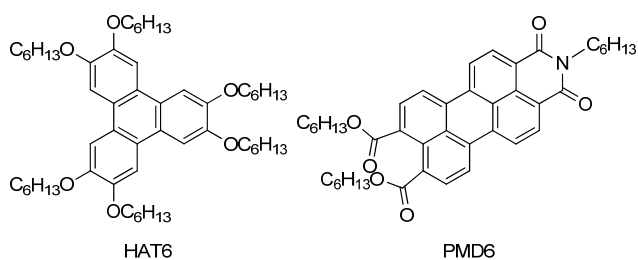
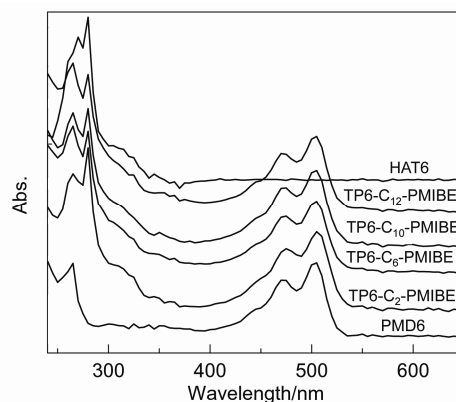
图式 1 化合物 TP6-C_n-PMIBE (*n* = 2, 6, 10 和 12) 的合成Scheme 1 Synthetic route of compounds TP6-C_n-PMIBE (*n* = 2, 6, 10 and 12)

图 1 单体化合物六己氧基苯并菲(HAT6)和茈萘单亚胺二己酯(PMD6)的结构式

Figure 1 Molecular structures of monomers hexakis(hexyloxy)triphenylene (HAT6) and perylene monoimide diesters (PMD6)

跃迁, 其最大峰的波长为 280 nm. PMD6 的光吸收位于紫外光区和可见光区, 波长分别在 250~290 nm 和 400~540 nm 之间, 分别对应于氧原子的非键电子从所在的 *n* 轨道到 π^* 轨道的跃迁和茈萘核上分子轨道 π - π^* 间的电子跃迁^[38,39], 其最大峰值对应的波长分别为 265 和 505 nm.

当苯并菲单元和茈萘单元之间连接体的亚甲基(CH₂)数 *n* = 2, 6, 10 和 12 时, TP6-C_n-PMIBE 的紫外可见吸收

图 2 化合物 HAT6, PMD6, TP6-C_n-PMIBE (*n* = 2, 6, 10 和 12) 在二氯甲烷溶液中的紫外可见吸收光谱(浓度均为 10⁻⁶ mol·L⁻¹)Figure 2 UV-Vis absorption spectra of dichloromethane solution of TP6-C_n-PMIBE (*n* = 2, 6, 10 and 12) and the monomers (HAT6, PMD6) (*c* = 10⁻⁶ mol·L⁻¹)

光谱曲线非常相似, 均位于紫外光区和可见光区. 其中波长在 250~365 nm 之间的光吸收为苯并菲单元和茈萘

胺二己酯单元吸收的叠加; 波长在 400~540 nm 之间的光吸收为茚单亚胺二己酯单元的吸收; 其最大峰值对应的波长分别为 280 和 505 nm. 与 HAT6 和 PMD6 对比可知, 苯并菲单元与茚单亚胺二己酯单元之间的柔性碳链及其长度变化并不影响二元化合物在紫外可见区吸收峰的位置和强度.

1.2 能级结构

有机物能级结构与第一组氧化还原峰的半峰电势有关. 采用循环伏安法测试化合物 HAT6, PMD6 和二元化合物 TP6-C₂-PMIBE 的氧化曲线(图 3), 其中 TP6-C₂-PMIBE 的第一氧化峰和第二氧化峰, 分别对应苯并菲单元和茚单亚胺二己酯单元的 HOMO 能级. 采用二茂铁作为标准物质, 利用氧化峰的拐点计算出各物质的 HOMO 能级, 再结合光学带隙计算出分子的 LUMO 能级, 结果见表 1. 可知, 非共轭的-C₂-桥连接的苯并菲单元和茚单亚胺二己酯单元, 其 HOMO 和 LUMO 能级分别与单体化合物 HAT6 及 PMD6 的 HOMO 和 LUMO 能级保持一致. 再结合紫外可见吸收光谱图 2, 可知其它三个二元化合物 TP6-C_n-PMIBE ($n=6, 10$ 和 12) 具有和 TP6-C₂-PMIBE 相等的光学带隙. 因此可以推断, 以非共轭的-C₆-, -C₁₀-和-C₁₂-为桥时, 二元化合物中给体和受体单元的 HOMO 和 LUMO 能级也分别与相应单体的基本一致.

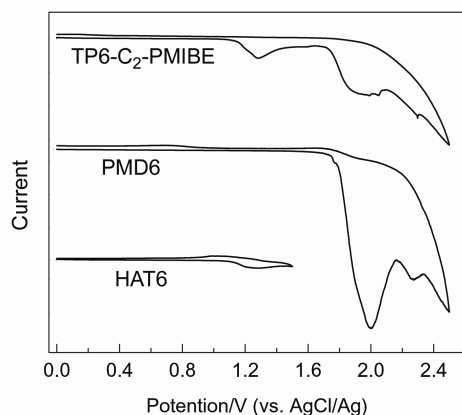


图3 化合物 HAT6, PMD6 和 TP6-C₂-PMIBE 的循环伏安曲线
Figure 3 Cyclic voltammetry curves of HAT6, PMD6 and TP6-C₂-PMIBE

1.3 荧光光谱

首先, 在 475 nm 的光激发下测试化合物 PMD6 和 TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 五种物质在二氯甲烷溶液(浓度均为 10^{-6} mol·L⁻¹)中的荧光发射光谱(图 4), 在测试时荧光光谱仪的参数均保持一致. 由图 4 可知, 化合物 TP6-C₂-PMIBE 的发光很弱, 强度和噪声为同一量级, 放大 10 倍后的曲线形状与其它四种化合物的

表1 化合物 HAT6, PMD6 和 TP6-C₂-PMIBE 的 HOMO 和 LUMO 能级

Table 1 The HOMO and LOMO energy level of HAT6, PMD6 and TP6-C₂-PMIBE

Compd.	$E_{1/2}^{ox}/V$	HOMO ^c /eV	E_g^d /eV	LUMO/eV
HAT6	1.08 ^a	-5.28	3.40	-1.88
PMD6	1.75 ^a	-5.95	2.30	-3.65
TP6-C ₂ -PMIBE	1.14 ^a	-5.34	3.40	-1.94
	1.73 ^b	-5.93	2.30	-3.63

^a First potentials vs. AgCl/Ag (glassy carbon working electrode); ^b second potentials vs. AgCl/Ag; ^c calculated based on $E_{1/2}^{ox}$ of ferrocene/ferrocenium as internal standard ($E_{1/2}^{ox}$ of ferrocene/ferrocenium in CH₃CN was 0.60 V vs. AgCl/Ag and set equal 4.80 eV); ^d based on onset of longest wavelength absorption in solution.

类似. 其它四种化合物在 500~700 nm 之间存在比较明显的发光, 发光峰分别位于 525, 561 和 612 nm 处, 为茚单亚胺二己酯核的发光. 单体 PMD6 的发光强度最大, 可见其被激发以后, 电子从激发态跃迁回到基态的过程中能量衰减主要以荧光辐射发光的方式为主. 化合物 TP6-C_n-PMIBE 的发光强度随着苯并菲单元和茚单亚胺二己酯单元之间柔性桥的碳原子数从 2, 6, 10 到 12 的增加而依次增强, 但它们的荧光强度都低于 PMD6. 可见合成的二元化合物 TP6-C_n-PMIBE 比 PMD6 单体具有明显的荧光猝灭, 猝灭程度与柔性碳链的长度有关, 即碳链越短, 荧光猝灭越显著. 下面用电子交换能量转移理论对此进行解释^[40,41].

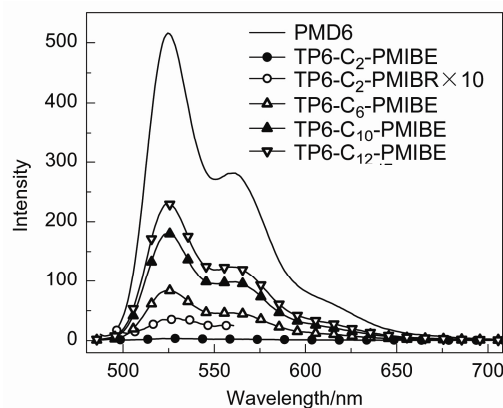


图4 化合物 PMD6, TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 在二氯甲烷溶液中的荧光发射光谱(浓度为 10^{-6} mol·L⁻¹, 激发光波长为 475 nm)

Figure 4 Fluorescence emission spectrum of PMD6, TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ and 12) in dichloromethane ($c=10^{-6}$ mol·L⁻¹, the wavelength of the exciting light is 475 nm)

在 TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 中, 烷氧基取代的苯并菲核是富电子的, 作为电子给体(用 D 表示); 而茚单亚胺二己酯核由于具有吸电子的羰基, 是缺电子的, 作为电子受体(用 A 表示). 当这两种分子作为结构单元由柔性烷基链连接时, 激发态衰减过程中产生无辐

射的分子内光诱导电子转移过程, 具体如图 5 所示. 其间, 假定所有超分子化合物的激发态和基态的能级仅有微小的变化, 这一点与前面的紫外可见吸收光谱的性质一致. 在未受到光激发时, 给体和受体的电子均处于基态, 分别用 D 和 A 表示, 且 D 的 ΔE (表示第一激发态 1S 与基态 0S 的能级差) 比 A 的大. 当用波长为 475 nm 的光照射时, 由于给体不吸收可见光, 而受体吸收可见光 (如图 2 所示), 因此受体中基态的电子跃迁到激发态 (用 A^* 表示), 这一过程用 E_x 表示. 给体 D 中基态的电子具有较高的能量, 其中一个电子转移到 A^* 的基态, 由于少一个电子变为离子自由基 D^+ , 而受体 A 由于多一个电子变为离子自由基 A^- , 这一过程是分子内光诱导的电子转移过程, 用 PET 表示. 接着, 通过热振动弛豫, A^- 中处于激发态的电子无辐射跃迁到 D^+ 的基态, 给体单元和受体单元又恢复为原来的状态, 这一过程也是一个分子内光诱导的电子转移过程, 也用 PET 表示. 整个过程, 伴随着两次电子转移, 分子激发态的能量以无辐射的方式转移和衰减. 由 Dexter 能量转移理论可知, 能量转移的速率常数将随给体和受体之间距离的增大而按指数下降. 因此, TP6- C_n -PMIBE 中, 随着苯并菲单元与茱萸二胺二己酯单元间桥体从 $-C_2-$, $-C_6-$, $-C_{10}-$ 到 $-C_{12}-$ 的变大, 给体单元 D 与受体单元 A 之间的距离加大, 激发态能量无辐射电子交换转移的速率常数逐渐变小, 从而使激发态通过无辐射衰减的方式得到越来越有效的抑制, 分子的荧光辐射也就随之增强.

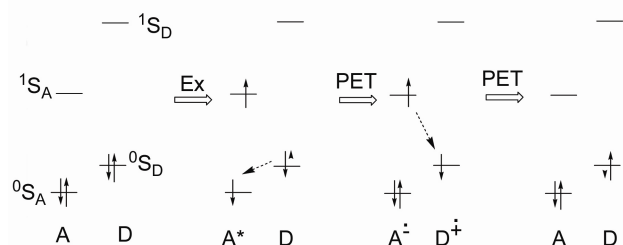


图 5 化合物 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 中光诱导分子内电子转移过程 (PET) 示意图

Figure 5 Schematic representation of the photoinduced intramolecular electron transfer (PET) of compounds TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ and 12)

然后, 测量了在二氯甲烷溶液中光波长为 280 nm 时 HAT6 的荧光发射光谱与 TP6- C_2 -PMIBE 的紫外可见吸收光谱, 如图 6 所示. HAT6 的荧光发光区间为 302~475 nm, 峰值分别位于 308, 322, 373, 386 和 405 nm 处. 但在波长小于 355 nm 时荧光强度较弱, 波长从 355 nm 开始荧光强度迅速增大, 在波长为 386 nm 时荧光强度达到最大值, 再向长波方向移动时荧光强度又迅速减小. 在波长为 400~460 nm 的区间, HAT6 的荧光发射光

谱与 TP6- C_2 -PMIBE 的吸收光谱有重叠, 该吸收光谱是缘于茱萸二胺二己酯核的吸收 (由图 4 可知). 这说明对于 TP6- C_2 -PMIBE 分子, 两个结构单元之间能够实现激发态能量的电子交换转移.

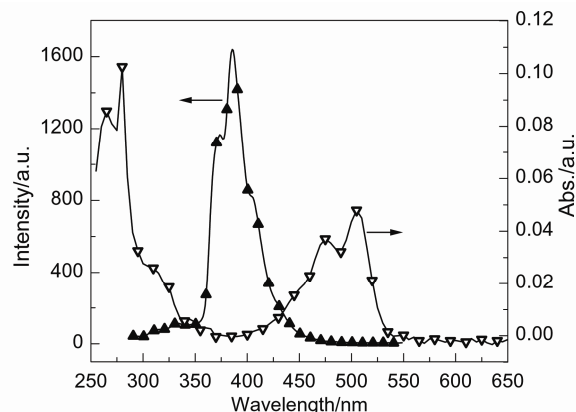


图 6 二氯甲烷中 HAT6 的荧光发射光谱 (激发光波长 280 nm) 和 TP6- C_2 -PMIBE 的 UV-Vis 吸收光谱 (浓度均为 10^{-6} mol·L $^{-1}$)
Figure 6 Fluorescence emission spectrum of HAT6 (excitation wavelength is 280 nm) and the UV-Vis absorption spectrum of TP6- C_2 -PMIBE in CH_2Cl_2 ($c=10^{-6}$ mol·L $^{-1}$)

最后, 测试了在 280 nm 的激发光下, 化合物 PMD6, HAT6 和 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 六种物质在二氯甲烷溶液中的荧光发射光谱, 各物质的浓度均为 10^{-6} mol·L $^{-1}$, 在测试时荧光光谱仪的参数均保持一致. 结果如图 7 所示. 为了便于比较, 其中 HAT6 的强度缩小为原来的一半.

由图 7 可和, PMD6 的荧光发射分别在 300~447 nm 的短波区间和大于 489 nm 的长波区间, 而且在长波区间的发光强度要大一些. 化合物 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 的荧光发射曲线为苯并菲单元和茱萸二胺二己酯单元的荧光发射在相应区域的叠加.

在 300~447 nm 的短波段, 随着连接链长度的增加, TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 中苯并菲单元的荧光强度依次增强. 下面主要分析苯并菲单元的荧光猝灭现象. 可用共振能量转移 (即 Forster 长程能量转移) 进行解释^[40]. 由于 HAT6 的荧光发射光谱与 TP6- C_n -PMIBE 的吸收光谱在 400~460 nm 范围内有交叠 (如图 7 所示), 因此苯并菲单元和茱萸二胺二己酯单元之间能够发生无辐射的能量转移. 在这个过程中苯并菲单元作为能量给体, 而茱萸二胺二己酯单元作为能量受体, 且给体和受体之间的能量转移速率与两者间距离的 6 次方成反比. 在这四个二元化合物中, TP6- C_2 -PMIBE 的桥体最短, 能量给体与受体的距离最近, 能量转移速率最大, 因此苯并菲单元的荧光几乎完全被猝灭; 化合物 TP6- C_{12} -PMIBE 的连接链最长, 能量给体与受体的距离最远, 能

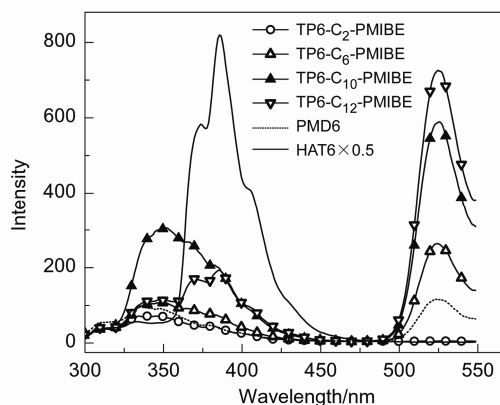


图7 HAT6, PMD6 和 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 的荧光发射光谱(激发光波长 280 nm , 浓度均为 $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 激发和检测条件相同)

Figure 7 Fluorescence emission spectrum of HAT6, PMD6 and TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ and 12) in DCM (excitation wavelength is 280 nm , $c=10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the test conditions are the same)

量转移速率最小, 因此苯并菲单元的荧光发光最强. 茚单亚胺二己酯单元得到从苯并菲单元转移来的能量后, 从理论上讲其发光强度应该增强, 而实验现象也正是这样. 在长波发光区间, 即波长大于 489 nm 时, TP6- C_n -PMIBE ($n=6, 10$ 和 12) 中茚单亚胺二己酯单元的荧光强度均大于 PMD6 的强度.

在波长大于 489 nm 的长波区间, 随着苯并菲单元与茚单亚胺二己酯单元间桥体从 $-C_2-$, $-C_6-$, $-C_{10}-$ 到 $-C_{12}-$ 的变长, TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 的荧光强度依次增强, 即 TP6- C_2 -PMIBE 的荧光强度几乎完全被猝灭, 随着连接链长度的增加, TP6- C_6 -PMIBE 的荧光强度开始大于 PMD6 的强度, 再到 TP6- C_{12} -PMIBE 时荧光强度最大. 这是由于从苯并菲单元到茚单亚胺二己酯单元能量转移的速率与两者间距离 6 次方的倒数成正比, 而从茚单亚胺二己酯单元到苯并菲单元间电子转移的速率与两者间距离按指数下降, 由于后者受距离的影响更显著, 因此, 茚单亚胺二己酯单元的发光强度主要由电子转移过程的速率决定.

二元化合物 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 在短波区间 $300\sim 447\text{ nm}$ 的发光规律, 可能还涉及到茚单亚胺二己酯单元的第二激发态和烷氧基苯并菲单元的第一激发态间的能量传递和电子转移, 具体的机制还在进一步深入研究之中.

1.4 液晶性分析

化合物的液晶性质, 用示差扫描热分析(DSC)仪记录相变数据和配置加热台的偏光显微镜(POM)观测织构图并记录相变温度进行研究. 化合物 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 的 DSC 曲线见图 8, 所列出的温度为

吸热峰或放热峰的温度. 相转变峰值温度和焓变值列于表 2, 偏光显微织构图如图 9 所示.

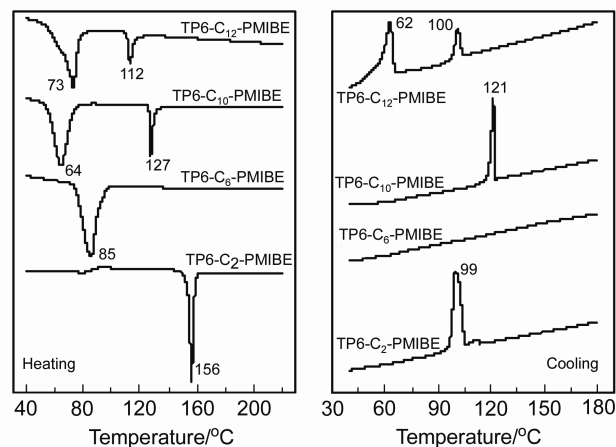


图8 二元化合物 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12) 的 DSC 图 (所示温度为峰值温度)

Figure 8 The DSC traces of dyads of TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ and 12) (peak values marked)

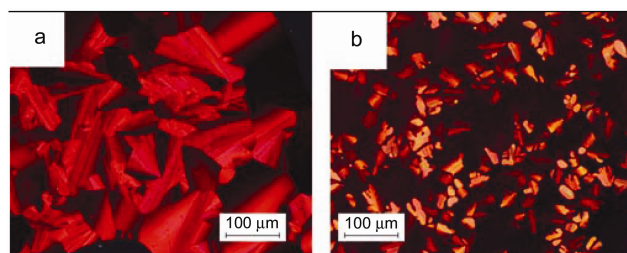


图9 (a)化合物 TP6- C_{10} -PMIBE(加热时在 $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温得到)和(b)化合物 TP6- C_{12} -PMIBE(冷却时在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温得到)的偏光显微织构图

Figure 9 POM textures under polarizing optical microscopy of the dyads (a) TP6- C_{10} -PMIBE (maintaining temperature at $128\text{ }^{\circ}\text{C}$) and (b) TP6- C_{12} -PMIBE (cooling at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

如图 8 所示, 化合物 TP6- C_2 -PMIBE 在第一个加热循环中在 $156\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现一个吸热峰, 在第一个降温循环中在 $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现一个放热峰; 用 POM 观测时具有双折射现象的深红色的晶体在约 $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时完全熔化, 生成具有各向同性的液体; 降温时该液体在约 $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ 凝固. 表明该化合物在加热和降温过程中均没有液晶性质. 在第一个加热循环中化合物 TP6- C_6 -PMIBE 在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现一个吸热峰, 而在其第一个降温循环中没有出现放热峰. 与此对应的 POM 结果显示, 在加热时具有双折射现象的深红色晶体在约 $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时全部熔化为各向同性的液体, 降温时该液体保持各向同性的性质一直到室温. 这说明该化合物没有热致液晶性. 化合物 TP6- C_{10} -PMIBE 在第一个加热循环中, 分别于 64 和 $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现两个吸热峰, 在第一个降温循环中, 于

121 °C 时有一个放热峰. 用 POM 进行观测, 加热时具有双折射现象的晶体在约 50 °C 时开始熔化, 逐步生成具有双折射性质的液体, 即物质表现出液晶的性质, 继续加热时液体的双折射性质在约 129 °C 时完全消失; 降温时在约 121 °C 时双折射的性质重新出现, 但此时该化合物由液体变为固体, 说明该物质在降温过程中没有液晶性. 在加热至清亮点之前保温一段时间后, 该化合物呈现出柱状相液晶特有的焦锥型结构(图 9a). 这表明化合物 TP6-C₁₀-PMIBE 为单变热致液晶, 在加热时表现出柱状相盘状相液晶的性质. 化合物 TP6-C₁₂-PMIBE 在第一个加热循环中于 73 和 112 °C 出现两个吸热峰, 在第一个降温循环中于 100 和 63 °C 出现两个放热峰. POM 观测的结果显示, 深红色的晶体在约 54 °C 时开始熔化, 逐步生成具有双折射性质的液体, 物质表现出液晶的性质, 继续加热液体的双折射性质在约 113 °C 完全消失; 降温时在约 101 °C 时液体双折射的性质重新出现, 物质表现出液晶性, 继续降温该物质在 60 °C 时凝固, 表明该化合物为互变型液晶. 在加热至清亮点之后缓慢降温到 100 °C, 该化合物呈现出柱状相液晶的树枝状马赛克织构(图 9b).

2 结论

合成了系列二元化合物 TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12), 当烷氧基桥体的长度较短时, 如亚甲基的个数为 2 或 6 时该二元化合物没有液晶性质; 当烷氧基桥的长度增加, 亚甲的个数为 10 时该二元化合物为热致单变液晶; 长度继续增加, 当亚甲基的个数为 12 时该二元化合物为热致互变液晶性. 电化学性质研究表明, 该二元化合物中两个单元的电子能级分别与对应单体单元的能级基本一致. 通过测试紫外可见光吸收谱, 发现柔性链的长短对二元化合物吸收峰的强度和波长没有影响, 而且二元化合物的光吸收强度为苯并菲单元和茱单亚胺二己酯单元在相应区域吸收强度的加和, 且吸收峰的波长保持不变. 这是由于桥体的性质, 包括桥体碳原子间以 σ 键连接、桥与苯并菲单元以醚键联结、桥连接在茱单亚胺二己酯的 N 原子上等因素有关. 稀溶液中的荧光发射光谱表明, 用波长为 475 nm 的可见光激发茱

单亚胺二己酯单元时, 在该单元和苯并菲单元之间产生光诱导的电子转移, 二元化合物的荧光强度均比单体 PMD6 的弱, 且随着桥体长度的缩短电子转移速率迅速增加. 这种现象可用电子交换能量转移的理论进行解释. 当用波长为 280 nm 的紫外光激发时, 在苯并菲单元和茱单亚胺二己酯单元之间产生无辐射的能量转移, 二元化合物中苯并菲单元的荧光强度均比单体 HAT6 的弱, 且随着桥体长度的变短能量转移速率迅速增加. 这种现象可用 Forster 长程能量转移理论进行解释. 同时, 茱单亚胺二己酯单元与苯并菲单元之间产生光诱导的电子转移, 从而使茱单亚胺二己酯单元的荧光强度随着连接链长度的变短而迅速减弱. 这种分子内光诱导电子转移的性质, 结合柱状相盘状液晶具有高载流子迁移率的性质, 有助于提高有机光伏器件的性能, 并拓展异核盘状液晶二元化合物在光电子学领域中的应用.

3 实验部分

3.1 试剂及仪器

质谱采用 Agilent 6400 Series 质谱仪(ESI 源); IR 采用 VECTOR 22 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片); 元素分析采用 Thermo Flash EA 1112 元素分析仪进行测定; 熔点采用 XT5 显微熔点测定仪进行测定; DSC 由热分析仪(Thermal Analysis Q100)测定; 偏光结构图或熔点由 Olympus THMS600 偏光显微镜测定; 光吸收及荧光性能由 HITACHI F-4600 荧光分析仪进行测定[溶剂为二氯甲烷, TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12)和 HAT6, PMD6 的浓度均为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]; 电化学工作站型号为上海辰华 CHI760E.

化合物 1~3 的合成见文献[42, 43], 10~12 的合成见文献[44], 单体化合物 HAT6 的合成见文献[45], 茱四甲酸四己酯(8)的合成见文献[46], 茱单酞二甲酸二己酯(9)的合成见文献[47].

3.2 合成方法与表征

3.2.1 2-(ω -溴十二烷氧基)-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲(4)的合成

氮气保护下, 将化合物 3 (1.18 g, 1.58 mmol)、1,12-

表 2 化合物 TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12)的热致液晶性质^a
Table 2 Thermotropic properties of compounds TP6-C_n-PMIBE ($n=2, 6, 10$ and 12)

n	相转变峰值温度/°C 和 焓变 [$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$]	
	第一次升温	第一次降温
2	Cry 156 (20.3) Iso	Iso 99 (10.7) Cry
6	Cry 85 (22.9) Iso	—
10	Cry 64 (21.4) Col 127 (4.3) Iso	Iso 121 (2.6) Cry
12	Cry 73 (17.9) Col 113 (3.0) Iso	Iso 100 (1.23) Col 62 (4.4) Cry

^a Cry, crystal; Col, columnar phase; Iso, isotropic liquid.

二溴十二烷(2.60 g, 7.92 mmol)、氢氧化钾(0.31 g, 5.54 mmol)及四丁基溴化铵(0.26 g, 0.79 mmol)加入到二氯甲烷(12.0 mL)和水(6.5 mL)中, 室温下搅拌 24 h. 混合物用水萃取, 无水硫酸钠干燥有机层, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物用硅胶柱提纯[洗脱液: $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 40 : 1$]. 得到白色蜡状固体(1.46 g, 93%). m.p. 33~34 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (s, 6H), 4.23 (t, $J=6.8$ Hz, 12H), 3.40 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 2.03~1.76 (m, 14H), 1.64~1.50 (m, 12H), 1.47~1.20 (m, 34H), 0.93 (t, $J=6.8$ Hz, 15H); IR (KBr) ν : 2930 (C—H), 2850 (C—H), 1390, 1260 (C—O), 1050, 925, 836, 720 cm^{-1} .

3.2.2 2-(12-邻苯二甲酰亚胺基十二烷氧基)-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲(5)的合成

氮气保护下, 将化合物 4 (0.50 g, 0.50 mmol)、邻苯二甲酰亚胺钾(0.12 g, 0.66 mmol)、碘化钾(16.7 mg, 0.10 mmol)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 5.0 mL)加入烧瓶中, 升温至 100 °C, 搅拌回流 24 h. 冷却至室温, 混合物用水萃取. 无水硫酸钠干燥有机层, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物用硅胶柱提纯[洗脱液: $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 30$], 得到淡黄色固体(0.51 g, 95%). m.p. 62~63 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.84~7.81 (m, 8H), 7.71~7.69 (m, 2H), 4.25~4.20 (m, 12H), 3.63 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.99~1.90 (m, 12H), 1.67~1.33 (m, 48H), 0.96~0.91 (m, 1H); IR (KBr) ν : 2927 (C—H), 2850 (C—H), 1773 (C=O), 1709 (C=O), 1616 (C—O), 1517, 1467, 1438, 1387, 1261, 1174, 1050, 1024, 922, 835, 600 cm^{-1} .

3.2.3 2-(12-氨基十二烷氧基)-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲(6)的合成

化合物 5 (0.51 g, 0.48 mmol)溶于热的乙醇(3.00 mL), 再加入水合肼(85%) (9.00 mL), 加热回流 2 h. 冷却到室温, 混合物用水萃取, 无水硫酸钠干燥有机层, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物用硅胶柱提纯[淋洗液: $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{甲醇}) = 15 : 1$], 得到白色固体(0.36 g, 81%). 具有液晶性, 40 °C初熔, 52 °C清亮. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.83 (s, 6H), 4.26~4.17 (m, 12H), 2.65 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 2.00~1.90 (m, 12H), 1.66~1.32 (m, 48H), 0.94 (t, $J=6.8$ Hz, 15H); IR (KBr) ν : 3451 (NH_2), 3320 (NH_2), 2924 (C—H), 2854 (C—H), 1618, 1516, 1467, 1439, 1386, 1263 (C—O), 1175, 1066, 1030, 837, 726 cm^{-1} .

3.2.4 TP6- C_n -PMIBE ($n=2, 6, 10$ 和 12)的合成

分别将化合物 6, 10, 11 或 12 (0.40 mmol)、化合物 9 (0.19 g, 0.31 mmol)和咪唑(1.50 g)加入单口烧瓶中, 130 °C搅拌回流 5 h. 温水洗涤除去咪唑. 加入二氯甲

烷, 蒸馏水萃取 3 次, 分离有机层, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物用硅胶柱提纯[淋洗液: $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{石油醚}) = 6 : 1$], 得到淡黄色粉末.

TP6- C_2 -PMIBE (13): 产率 65%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.43 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.05 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.00 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.45 (s, 2H), 4.77~4.70 (m, 4H), 4.38~4.30 (m, 6H), 4.17~4.07 (m, 8H), 1.92~1.83 (m, 14H), 1.56~1.31 (m, 42H), 0.95~0.86 (m, 21H); IR (KBr) ν : 2955 (C—H), 2860 (C—H), 1716 (C=O), 1695 (C=O), 1262 (C—O), 1168, 1042, 842, 805, 747 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 1370.70 [$\text{M} + \text{Na}^+$]. Anal. calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{109}\text{NO}_{12}$ C 76.58, H 8.15, N 1.04; found C 76.42, H 8.10, N 1.17.

TP6- C_6 -PMIBE (14): 产率 55%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.07~8.05 (m, 4H), 7.89 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.565 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 4.27 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 4.18~4.03 (m, 14H), 1.91~1.74 (m, 18H), 1.64~1.48 (m, 16H), 1.41~1.29 (m, 30H), 0.88~0.84 (m, 21H); IR (KBr) ν : 2930 (C—H), 2858 (C—H), 1715 (C=O), 1693 (C=O), 1263 (C—O), 1170, 1038, 839, 805, 748 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 1426.90 [$\text{M} + \text{Na}^+$]. Anal. calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{117}\text{NO}_{12}$ C 76.94, H 8.39, N 1.00; found C 76.88, H 8.41, N 1.14.

TP6- C_{10} -PMIBE (15): 产率 65%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.19~8.15 (m, 4H), 7.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 4.27 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 4.14~4.09 (m, 8H), 4.05~4.01 (m, 6H), 1.88~1.68 (m, 18H), 1.50~1.48 (m, 10H), 1.47~1.29 (m, 44H), 0.89~0.84 (m, 21H); IR (KBr) ν : 2954 (C—H), 2928 (C—H), 1714 (C=O), 1693 (C=O), 1262 (C—O), 1170, 1038, 838, 805, 748 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 1483.00 [$\text{M} + \text{Na}^+$]. Anal. calcd for $\text{C}_{94}\text{H}_{125}\text{NO}_{12}$ C 77.28, H 8.62, N 0.96; found C 77.15, H 8.65, N 1.07;

TP6- C_{12} -PMIBE (16): 产率 88%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.38 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.21~8.17 (m, 4H), 7.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.54 (s, 2H), 4.27 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 4.14~4.05 (m, 14H), 1.89~1.81 (m, 12H), 1.77~1.66 (m, 6H), 1.50~1.47 (m, 10H), 1.33~1.29 (m, 48H), 0.88~0.83 (m, 21H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 168.30, 163.41, 148.75, 135.00, 131.98, 131.62, 130.92, 130.17, 129.05, 128.82, 125.65, 123.33, 122.30, 121.92, 121.50, 113.20,

69.61, 69.50, 65.86, 31.76, 31.74, 31.57, 29.44, 29.33, 29.25, 29.15, 29.07, 28.59, 27.12, 26.10, 25.91, 25.90, 25.89, 25.72, 22.71, 22.61, 14.13, 14.11, 14.08; IR (KBr) ν : 2926 (C—H), 2855 (C—H), 1714 (C=O), 1692 (C=O), 1260 (C—O), 1170, 1060, 1038, 839, 805, 748 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 1510.90 $[\text{M}+\text{Na}^+]$. Anal. calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{129}\text{NO}_{12}$ C 77.43, H 8.73, N 0.94; found C 77.15, H 8.65, N.

3.2.5 化合物 PMD6 的合成

将化合物 **9** (0.32 g, 0.55 mmol)、正乙胺(0.07 g, 0.69 mmol)、无水醋酸锌(0.01 g, 0.06 mmol)和喹啉(4 mL)加入单口烧瓶中, 140 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌回流 5 h. 冷却至室温后, 向烧瓶中加入 20 mL 无水乙醇, 有固体析出, 过滤收集固体粗产物. 粗产物用硅胶柱提纯[淋洗液: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=2:1$], 得到红色固体(0.12 g, 33 %). m.p. 190~191 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.48 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.27 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 8.04 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.37 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 4.19 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 1.87~1.75 (m, 6H), 1.50~1.38 (m, 18H), 0.95~0.92 (m, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 168.28, 163.54, 135.34, 132.05, 131.86, 131.29, 130.31, 129.18, 122.55, 122.09, 121.76, 65.91, 40.60, 31.60, 31.54, 28.56, 28.09, 26.86, 25.70, 22.62, 22.59, 14.12, 14.07; IR (KBr) ν : 3444, 3130, 2930 (C—H), 2860 (C—H), 1715 (C=O, 酯基中), 1690 (C=O, 酰亚胺基中), 1360, 1265 (C—O), 1170, 1100, 1080, 748 cm^{-1} .

3.3 循环伏安实验

电化学测试所用的电池由三电极组成: 工作电极为打磨光滑的玻碳电极, 辅助电极为铂丝电极, 参比电极为银—氯化银电极. 采用四丁基六氟磷酸铵作为支持电解质, 配制 0.1 mol/L 的乙腈溶液待用. 待测物配制 10^{-3} mol/L 甲苯溶液, 滴涂在玻碳电极上成膜待用. 测试时鼓入氮气除去乙腈溶液中的氧气. 电位扫描速度为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 使用二茂铁作为内标, 在测定时其相对于 AgCl/Ag 的电位为 0.60 伏, 其 HOMO 能级取值为 4.80 eV 进行计算.

辅助材料(Supporting Information) 最终产物和部分中间体的 ^1H NMR 数据. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, 9, 471.
- [2] Bushby, R. J.; Lozman, O. R. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 343.
- [3] Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 1037.
- [4] Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2013**, 40, 1769.
- [5] Tschierske, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 8828.
- [6] Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hagele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4832.
- [7] Bushby, R. J.; Lozman, O. R. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 569.
- [8] Haverkate, L. A.; Zbiri, M.; Johnson, M. R.; Deme, B. J. *Phys. Chem. B.* **2011**, 115, 13809.
- [9] Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenk, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Mullen, K. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469.
- [10] Seguy, I.; Destruel, P.; Bock, H. *Synth. Met.* **2000**, 111~112, 15.
- [11] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, 293, 1119.
- [12] Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Mullen, K. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 684.
- [13] Cammidge, A. N.; Bushby, R. J. *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Eds.: Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 693~833.
- [14] Mao, H.; He, Z.; Zhang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 413 (in Chinese).
(毛华香, 何志群, 张春秀, 有机化学, **2006**, 26, 413.)
- [15] Li, J.; He, Z.; Xu, M.; Kong, X.; Zhang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 590 (in Chinese).
(李娟娟, 何志群, 许敏, 孔翔飞, 张春秀, 有机化学, **2010**, 30, 590.)
- [16] Ma, X.; Li, Y.; Qiu, X.; Zhao, K.; Yang, Y.; Wang, C. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1490.
- [17] Zhu, Y.; Tian, H.; Wu, H.; Hao, D.; Zhou, Y.; Shen, Z.; Zou, D.; Sun, P.; Fan, X.; Zhou, Q. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, 52, 295.
- [18] Chen, H.; Zhao, K.; Wang, L.; Hu, P.; Wang, B. *Soft Mater.* **2011**, 9, 359.
- [19] Han, B.; Hu, P.; Wang, B.; Redshaw, C.; Zhao, K. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2852.
- [20] Yang, F.; Zhang, Y.; Guo, H.; Lin, J. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 4953.
- [21] Zhao, K.; An, L.; Zhang, X.; Yu, W.; Hu, P.; Wang, B.; Xu, J.; Zeng, Q.; Monobe, H.; Shimizu, Y.; Heinrich, B.; Donnio, B. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 10379.
- [22] Wang, Y.; Zhang, C.; Wu, H.; Pu, J. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 1667.
- [23] Zhao, K.; Zhou, H.; Yu, W.; Wang, B.; Hu, P. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1895 (in Chinese).
(赵可清, 周慧, 余文浩, 汪必琴, 胡平, 化学学报, **2011**, 69, 1895.)
- [24] Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; El-Mansoury, A.; Philip, S.; Martin, P. S.; Lu, Z. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1391.
- [25] Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 1089.
- [26] Wu, S. *Introduction to Supramolecular Chemistry——Basic and Application*, Science Press, Beijing, **2007**, pp. 2~8 (in Chinese).
(吴世康, 超分子光化学导论——基础与应用, 科学出版社, 北京, **2007**, pp. 2~8.)
- [27] Hassel, T.; Benning, S. A.; Kitzerow, H.; Achard, M.; Bock, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2060.
- [28] Wicklein, A.; Lang, A.; Much, M.; Thelakkat, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14442.
- [29] Langhals, H. *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309.
- [30] Wang, H.; Jeyakkumar, P.; Nagarajan, S.; Meng, J.; Zhou, C. *Prog. Chem.* **2015**, 27, 704 (in Chinese).

- (王辉, Jeyakkumar, P.; Nagarajan, S.; 孟江平, 周成合, 化学进展, **2015**, 27, 704.)
- [31] Gupta, S. K.; Setia, S.; Sidiq, S.; Gupta, M.; Kumar, S.; Pal, S. K. *RSC Adv.* **2013**, 3, 12060.
- [32] Li, Z. *Ph.D. Dissertation*, Jilin University, Changchun, **2011** (in Chinese).
(李在房, 博士论文, 吉林大学, 长春, **2011**.)
- [33] Lu, Z.; Zhang, X.; Zhan, C.; Jiang, B.; Zhang, X.; Chen, L.; Yao, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11375.
- [34] Adam, D.; Closs, F.; Frey, T.; Funhoff, D.; Haarer, D.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P.; Siemesmeyer, K. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 457.
- [35] Zhao, B.; Peng, R.; Zhang, K.; Lin, K. A.; Luo, J.; Shao, J.; Ho, P., K. H.; Wu, J. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 435.
- [36] Yang, L.; Shi, M.; Wang, M.; Chen, H. *Tetrahedron* **2008**, 64, 5404.
- [37] Wang, H.; Jeyakkumar, P.; Nagarajan, S.; Meng, J.; Zhou, C. *Prog. Chem.* **2015**, 27, 704 (in Chinese).
(王辉, Jeyakkumar, P.; Nagarajan, S.; 孟江平, 周成合, 化学进展, **2015**, 27, 704.)
- [38] Subban, P. *Photochemical Principle*, Translated by Lu, Z., People Education Press, Beijing, **1983**, pp. 12~15 (in Chinese).
(苏班, P., 光化学原理, 陆志刚译, 人民教育出版社, 北京, **1983**, pp. 12~15.)
- [39] Fan, M.; Yao, J.; Tong, Z. *Molecular Photochemical and Optical Functional Materials Science*, Science Press, Beijing, **2009**, p. 18 (in Chinese).
- (樊美公, 姚建年, 佟振合, 分子光化学与光功能材料科学, 科学出版社, 北京, **2009**, p. 18.)
- [40] Fan, M.; Yao, J.; Tong, Z. *Molecular Photochemical and Optical Functional Materials Science*, Science Press, Beijing, **2009**, pp. 84~86 (in Chinese).
(樊美公, 姚建年, 佟振合, 分子光化学与光功能材料科学, 科学出版社, 北京, **2009**, pp. 84~86.)
- [41] Wu, S. *Introduction to Supramolecular Chemistry—Basic and Application*, Science Press, Beijing, **2007**, pp. 37~39 (in Chinese).
(吴世康, 超分子光化学导论——基础与应用, 科学出版社, 北京, **2007**, pp. 37~39.)
- [42] Kong, X.; He, Z.; Gopee, H.; Jing, X.; Cammidge, A. N. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 77.
- [43] Zhao, K.; Yang, G.; Yu, W.; Wang, B.; Hu, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 2017 (in Chinese).
(赵可清, 杨高帆, 余文浩, 汪必琴, 胡平, 有机化学, **2009**, 29, 2017.)
- [44] Kong, X.; He, Z.; Zhang, Y.; Mu, L.; Liang, C.; Chen, B.; Jing, X.; Cammidge, A. N. *Org. Lett.* **2011**, 13, 764.
- [45] Kong, X. *Ph.D. Dissertation*, Beijing Jiaotong University, Beijing, **2011** (in Chinese).
(孔翔飞, 博士论文, 北京交通大学, 北京, **2011**.)
- [46] Mo, X.; Shi, M.; Huang, J.; Wang, M.; Chen, H. *Dyes Pigm.* **2008**, 76, 236.
- [47] Wang, R.; Shi, Z.; Zhang, C.; Zhang, A.; Chen, J.; Guo W.; Sun, Z. *Dyes Pigm.* **2013**, 98, 450.

(Editor)