

摘要

随着有机发光二极管(OLED)、有机太阳能电池和有机场效应晶体管(OFET)等有机光电子器件的快速发展,含有 π -共轭发色团的有机材料受到越来越多科学工作者的关注。由于具有较大的 π -共轭体系,茈萸生物和茈萸衍生物在新型光电材料方面有潜在的应用价值。

论文采用离子自组装方法,分别以茈萸酐的羧酸盐和1,3,6,8-茈萸四磺酸四钠盐及两种阳离子表面活性剂(DOAB)和(DHAB)为原料,室温下合成了两种新型茈萸生物和两种新型茈萸衍生物。借用核磁共振仪(NMR)和傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)确定了目标产物的化学组成和结构。利用透射电镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、小角X射线散射仪(SAXS)、紫外-吸收光谱仪(UV-Vis)和荧光光谱仪(PL)等表征了衍生物自组装形成的凝胶聚集体的形貌、凝胶形成机理及排列结构、荧光特性等,并根据实验数据构建了凝胶聚集体的分子模型。

结果表明:(1)研究所采用的离子自组装方法与传统茈萸生物合成方法相比,简单易行,反应时间短,产率高,绿色无污染。(2)在适当的溶剂中,茈萸生物和茈萸衍生物能够在芳香环间的 π - π 相互作用下,通过自组装过程形成有序排列的聚集体。(3)茈萸生物PTCT-DOAB和茈萸衍生物PyATS-DOAB在甲苯中的凝胶均呈现典型的层状结构,茈萸环之间和茈萸环之间都是靠 π - π 相互作用排列成一维线性结构,烷基链之间通过范德华力相互缠绕在一起形成凝胶。茈萸生物PTCT-DOAB在甲苯中形成凝胶的过程存在结晶与凝胶的相互竞争。(4)不同比例的PTCT-DOAB与PyATS-DOAB混合物在甲苯中分别独立形成层状凝胶结构,并未发生分子级别的混合,表明茈萸或茈萸环间的 π - π 相互作用的识别能力较强,只与同类型的分子相互作用,从而形成稳定的一维结构。芳香环间的强 π - π 相互作用和相互缠绕的烷基链之间的范德华力是两类衍生物自组装形成凝胶的关键。(5)茈萸生物PTCT-DOAB和茈萸衍生物PyATS-DOAB的乙醇溶液或甲苯溶液在紫外光激发下均具有典型的荧光特性。其中茈萸生物PTCT-DOAB散发黄绿色荧光,茈萸衍生物散发蓝色荧光。

关键词: 自组装; 茈萸生物; 茈萸衍生物; 凝胶; π - π 相互作用

ABSTRACT

With the rapid developments of organic optoelectronic devices, such as organic light-emitting diodes(OLED), organic solar cells and organic field-effect transistors(OFET) and so on, the organic materials with π -conjugated chromophores have attracted more interest of scientists. Having larger π -conjugated system, perylene derivatives and pyrene derivatives have potential application value in the new photoelectric materials.

In this thesis, Carboxylate of perylene anhydride, 1, 3, 6, 8-pyrenetetra sulfonic acid tetrasodium salt and cationic surfactants (DOAB and DHAB) were selected as raw materials to synthesize two new types of perylene derivatives and pyrene derivatives at room temperature by a ionic self-assembly method. NMR and FT-IR were used to determine the composition and structure of the target products. TEM, XRD, SAXS, UV-Vis spectra and fluorescence spectra were also used to characterize the self-assembled morphology of gelation aggregates, gelation mechanism, the arrangement of structure and fluorescence features, etc. The molecular models of the gel aggregates were built according to experimental data.

The results show that: (1) Comparing the traditional method, there are several advantages using the ionic self-assembly method, such as shorter reaction time, higher yield and non-polluting. (2) In the appropriate solvent, perylene derivatives and pyrene derivatives are able to self-assemble into ordered aggregates through the π - π stacking of the aromatic ring. (3) Perylene derivative (PTCT-DOAB) and pyrene derivative (PyATS-DOAB) could form gels in toluene. These gels showed typical layered structures, perylene ring and pyrene ring formed one-dimensional structures through π - π stacking and alkyl chains twisted through van der Waals force. There was a kind of competition between gelation and crystallization in the formation of Perylene derivatives PTCT-DOAB gelation. (4) The mixture of perylene derivatives and pyrene derivatives could also form gelation in toluene. These two types of derivatives could form gelation separately in the mixture, the results showed that the recognition of π - π stackin between the perylene and pyrene was very strong and only could recognise the same type of moleculars. The main driving force of gelation was the strong π - π stacking between the aromatic rings and van der Waals forces between the disorder alkyl chains. (5) Perylene derivatives PTCT-DOAB's and pyrene derivatives PyATS-DOAB's ethanol solution or toluene solution had typical fluorescence under the UV-lamp. PTCT-DOAB distributed yellow-green fluorescence and PyATS-DOAB distributed blue fluorescent.

Key words: self-assembly, perylene derivatives, pyrene derivatives, gelation, π - π stacking

1 前言

1.1 引言

近年来, 自组装已成为合成一系列新型纳米材料的一种有效且有发展前景的方法。有关自组装的研究报道很多, 但迄今仍无一个统一的定义。众多学者从不同角度给出自组装的定义, 如: Whitesides^[1]将其定义为: “分子通过非共价键自发组装形成的稳定的聚集体”。Hamilton^[2]将其定义为: “由两个或两个以上分子通过非共价键相互作用形成的聚合物, 其结构和性质由其组份决定”; 在此基础上, 这里给出自组装的定义: (a) 自组装单元是经过协同作用联合在一起的; (b) 这些单元的组装过程是具有选择性的, 即它们趋向于形成最稳定的聚集体结构; (c) 聚集体具有单体不具备的性质; (d) 这些聚集体是离散的, 而不是无限的。自组装体系的形成关键不是大量的分子间作用力的简单叠加, 而是一个复杂的协同作用。一般来说, 构筑自组装纳米结构主要分为三个层次: 第一, 通过有序的共价键, 形成结构复杂的、完整的分子中间体; 第二, 由分子中间体通过弱的氢键、范德华力、静电力、 π - π 相互作用及其它非共价键的协同作用, 形成结构稳定的大的分子聚集体; 第三, 以一个或几个分子聚集体为结构单元, 多次重复形成更大的自组装体系^[3]。随着人们对自组装体系研究的不断深入, 以及对其性质的探讨, 如: 凝胶^[4-13]、液晶^[14-17]和表面活性剂^[18-21]等, 人们已经可以利用超分子组件构建出多种具有不同形状、不同结构和不同功能的超分子自组装体。有机凝胶剂, 特别是小分子有机凝胶^[22-25] (LMOG, low molecular-mass organic gelators), 由于其简单的合成和制备过程而逐渐得到超分子科学家的关注。这些热可逆的软性材料一般是由很少量的小分子有机凝胶和大量的有机溶剂组成的, 通过分子间的非共价相互作用将有机溶剂分子固定在凝胶的网络中, 形成了流变学行为上与固体类似的物质, 而这些有机凝胶在光学、电学、磁学等领域具有潜在的应用前景^[26]。

本论文工作是合成荧光小分子有机凝胶剂, 研究其在有机溶剂中的组装形态结构与光谱性质。

1.2 小分子有机凝胶

1.2.1 小分子有机凝胶的简介

胶体在自然界尤其是生物界普遍存在, 应用也很广泛。生活中常见的软固体产品包括: 肥皂、香波、牙膏、发胶、化妆品、镜头等都是从聚合物得到的胶体。人们知道聚合物胶体已经有几个世纪的历史, 并且已经广泛地应用于各个领域: 食品、医药、材料科学、化妆品、制药业、卫生业等^[27-28]。什么是凝胶? 历史上多位科学家均给出了凝胶的定义, 迄今为止, 大家一致认为 Flory 对凝胶的定义是最全面、最准确的, 即体系满足以下两个条件的就可被称为凝胶: (1) 在对体系进行测试和分析的相当一段时间内, 其宏观结构保持不变; (2) 凝胶的流变力学

行为类似于固体^[29]。根据分子量的不同，凝胶分为小分子凝胶(分子量 ≤ 3000)和高分子凝胶(高聚物或低聚物)。

一般制备小分子有机凝胶的过程如下：将少量的小分子有机凝胶剂(质量分数为 0.1~10%)加入有机溶剂中，加热使其溶解，然后冷却到 T_{gel} (溶胶-凝胶转变温度) 以下，一定时间后，体系的流动性消失，形成一种可以承受自身重量的类固体物质(一般通过倒瓶实验来确定)^[30]。小分子有机凝胶具有热逆变性质，即凝胶能在加热情况下重复多次形成溶胶，并在冷却后重新形成凝胶，这种热可逆性是区分小分子有机凝胶和高分子凝胶的一个显著特征。

一般来说，凝胶的现象可以描述为纤维(纳米到微米)纠缠在一起并通过表面张力与溶剂相结合的现象。为了更好地理解凝胶的形成，可以将凝胶分为一级、二级和三级结构(图 1-1)：一级结构(尺寸：埃到纳米)是一种分子水平的识别，具体表现为一个或二个凝胶分子尺寸上的各向异性的结合。小分子凝胶剂在溶液中自组装形成的纤维结构为分子识别和自组装领域带来了新的挑战。溶液中的分子必须在溶解和聚集的两种趋势达到平衡时才能形成凝胶。二级结构(尺寸：纳米到微米)是聚集体的形态，如胶束，囊泡，纤维，带状和片状结构，而这种聚集体的形态是由分子结构所直接影响的。三级结构(尺寸：微米到毫米)包括单个的聚集体和最终形成的凝胶，如图 1-1 中相互缠绕的纤维。从二级结构到三级结构的转变取决于纤维之间的反应类型，纤维可以通过自身的支化和相互间的缠结形成凝胶，而这种缠结的类型决定了凝胶的流变性。一般来说，较长的、较薄的、柔软的纤维与溶剂的作用力更强，更容易形成凝胶。

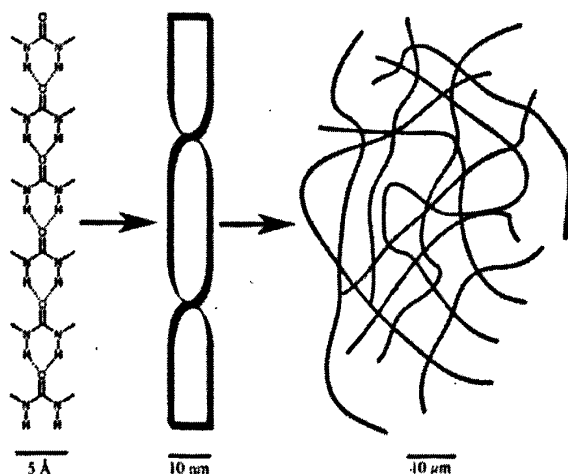


图 1-1 自组装凝胶的一级、二级、三级结构

Fig. 1-1 The primary, secondary and tertiary structures of a self-assembled gelation

1.2.2 小分子有机凝胶的分类及其应用

尽管至今人们还无法准确地预测出某个分子是否为凝胶剂，是否能凝胶化特定的某个溶剂，但是对于某个系列的分子，人们还是可以从整体上归纳出一些规律来。根

据小分子有机凝胶的功能性及其应用，可将其分为如下几类：

1.2.2.1 凝胶作为合成无机纳米材料的模板

在自然界和人工合成的化合物中有许多大小不等、化学结构和功能不同的超分子结构，而这些结构为新型无机材料的发展提供了更多的选择。过去的几十年中，已经有人通过两亲性分子来构建不同结构的无机材料，例如以噻吩类超分子凝胶为模板制造无机纳米材料。

早在 1998 年，Ono 等人^[31]报道了一种利用有机凝胶为模板制作空心低聚硅的方法。研究发现，化合物 1a（图 1-2）可以在包括正硅酸乙酯在内的多种有机溶剂中形成凝胶，但是当正硅酸乙酯中溶有化合物 1a 时，它不能有效地进行缩聚反应，故所形成的凝胶不能作为制备低聚硅纳米材料的模板。但是，当正硅酸乙酯中溶有另外一种化合物 1b 时，可以进行缩聚反应，因为化合物 1b 在乙酸中形成的凝胶可以带动正硅酸乙酯的缩聚反应。除去溶剂后，将合成的材料煅烧以除去材料中的有机物质，从透射电镜的照片可以清晰地看到低聚硅纤维是一种内径为 10~200 nm 左右的管状结构（图 1-3）。化合物 1b 之所以能够作为无机材料的模板，是因为低聚硅的阴离子与凝胶纤维的阳离子之间存在着静电相互作用。

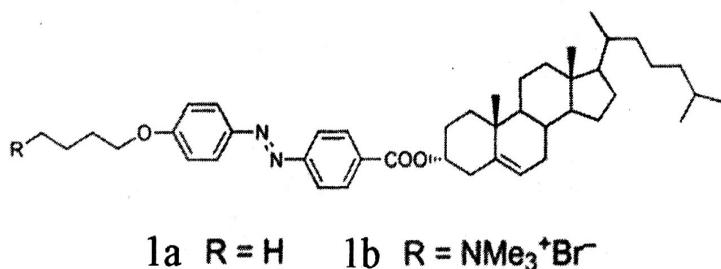


图 1-2 化合物 1a 和 1b 的分子结构

Fig. 1-2 Molecular structures of compounds 1a and 1b

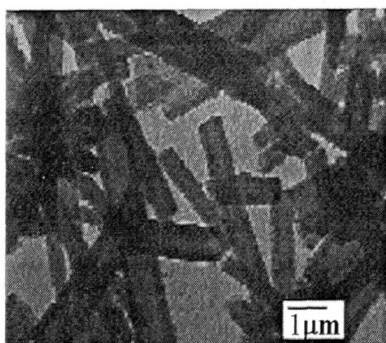


图 1-3 管状低聚硅的透射电镜照片

Fig. 1-3 TEM image for the silica with a tubular structure

从这个例子可以看出，凝胶作为制备无机纳米结构模板的先决条件是要有阳离子凝胶纤维，但是，在凝胶分子中引入阳离子，其成凝胶能力必然会有所减弱，为了解

决这个问题, Shinkai 的科研小组^[32]设计了一个含有冠醚基团的胆固醇凝胶分子, 可以有效地结合特定的金属阳离子。例如化合物 2 (图 1-4) 只能在存在 K^+ 存在下才能作为模板使用, 在其它金属阳离子 (Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) 存在下则不能当作模板。

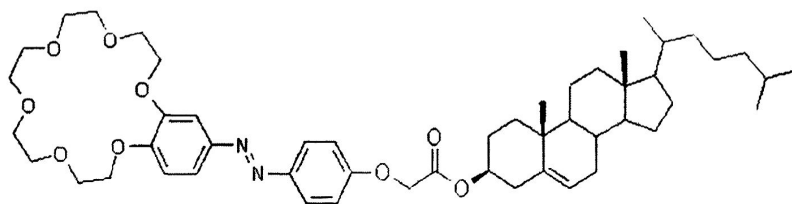


图 1-4 化合物 2 的分子结构

Fig. 1-4 Molecular structures of compound 2

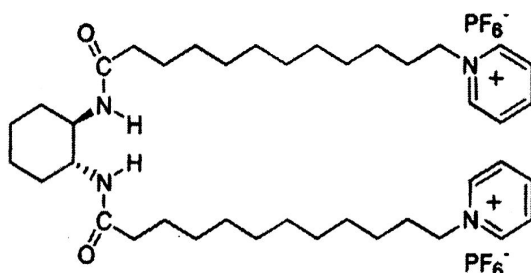


图 1-5 化合物 3 的分子结构

Fig. 1-5 Molecular structures of compound 3

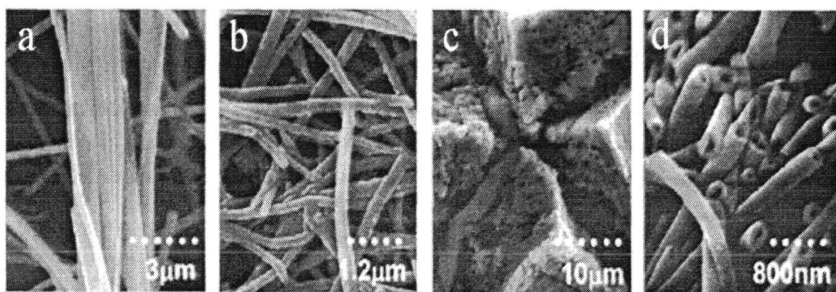


图 1-6 样品煅烧前后的扫描电镜照片

(a) 样品煅烧前酸性条件下和 (b) 碱性条件下;

(c) 样品煅烧后酸性条件下和 (d) 碱性条件下

Fig. 1-6 SEM images of gelation and calcined samples:

(a) Gelation samples under acidic and (b) basic conditions;

(c) Calcined samples under acidic and (d) basic conditions

Kobayashi 等人^[33]报道了合成一种利用有机凝胶化合物 3 (图 1-5) 合成新型中空 TiO₂ 纤维的方法, 化合物 3 在异丙醇钛的凝胶-溶胶聚合反应中起到了催化剂的作用。从扫描电镜的照片可以看出这些纤维状聚集体的直径为 150~600 nm (图 1-6), 将凝胶煅烧除去后体系的催化作用消失, 证明体系中已经不存在化合物 3, 形成了单独的 TiO₂ 纤维。

综上所述, 限制凝胶作为制备无机纳米结构的模板发展的最大障碍是必须使用金属氧化物, 因此一些科学家对能否使用金属盐类来制作模板进行了深入研究。Gundiah 等人^[34-35]的研究结果表明化合物 4 (图 1-7) 不仅可以与 SiO₂、TiO₂、ZrO₂、ZnO 和 WO₃ 等金属氧化物相结合构建纳米结构, 也可以与 ZnSO₄ 和 BaSO₄ 等金属盐相结合构建纳米结构, 他们用这种方法历史上首次通过有机凝胶模版合成了纳米氧化锆纤维。

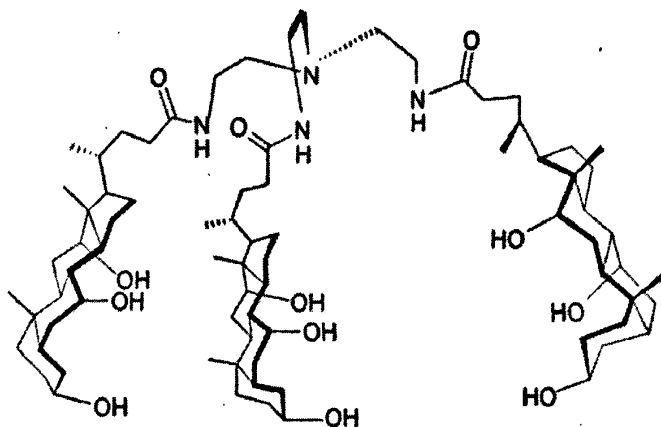


图 1-7 化合物 4 的分子结构

Fig. 1-7 Molecular structures of compound 4

从以上几个例子可以看出, 利用超分子凝胶的纤维网状结构作为模版, 制备纳米纤维结构的无机材料已经成为一种有效的方法, 这种方法可以使不同的材料 (主要为金属氧化物) 形成多种形态结构 (纤维, 管状, 带状, 螺旋状, 棒状等)。但是, 为了更好地控制所制备的无机纳米材料的结构, 还需要对这种凝胶模版进行更加深入的研究。

1.2.2.2 凝胶纳米杂化材料

利用超分子凝胶的网状结构作为模版制备有机-无机杂化材料是一种非常有效的方法。因为有机-无机杂化材料在光学、电子学、离子学、力学、生物学、燃料、太阳能电池、催化剂和传感器中有潜在的应用前景, 所以这种杂化材料的制备吸引了人们越来越大的兴趣^[36-41]。有机-无机杂化材料只有在形成二维或三维结构时才能有实际的应用前景, 而超分子凝胶为这种二维或三维结构提供了有效的合成模版。

Kimura 等人^[42]报道了一种利用化合物 5a (图 1-8) 的凝胶结构制备含有纳米金粒

子的自组装纳米网状结构的方法。化合物 5a 含有两种功能基团：反式-1, 2 双（烷基酰胺）环己烷和两个巯基。首先在辛硫醇中分散纳米金粒子（平均直径为 1.7 nm），然后加入化合物 5a 进行交换反应，辛硫醇逐渐被巯基所取代，形成一种杂化的凝胶，这种凝胶可以稳定存在一个月以上，从透射电镜照片（图 1-9）中可以看到这种金粒子已经成功分散在凝胶的网状纤维结构中，而这种杂化凝胶的尺寸与化合物 5a 单独形成的凝胶尺寸是一致的。用化合物 5b（图 1-8）进行同样的实验发现透射电镜（图 1-9）照片中并没有金粒子的存在，这也证明了巯基基团在整个反应中起主要作用。

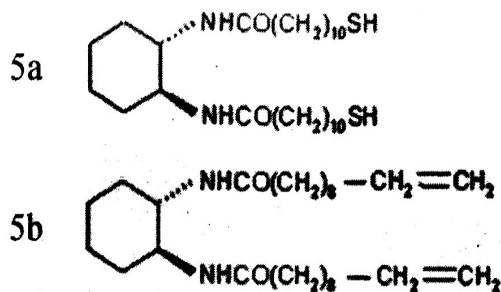


图 1-8 化合物 5a 和 5b 的分子结构

Fig. 1-8 Molecular structures of compounds 5a and 5b

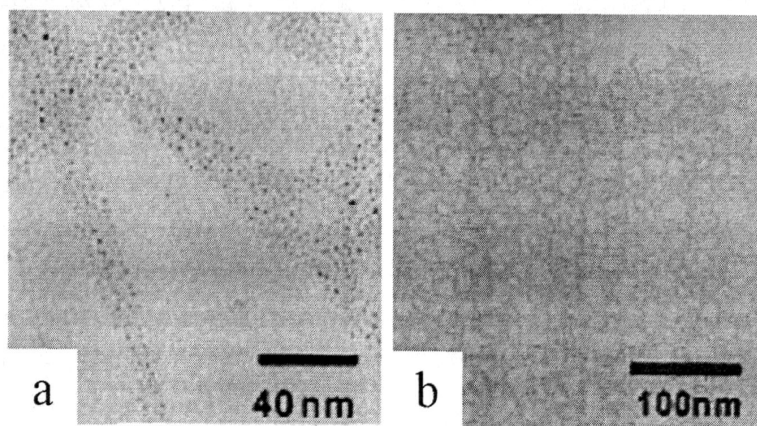


图 1-9 含金纳米粒子化合物纤维聚集体的透射电镜照片

(a) 化合物 5a; (b) 化合物 5b

Fig. 1-9 TEM images of fibrous aggregates of Au nanoparticles in the presence of different compounds

(a) Compound 5a (b) Compound 5b

最近, Asish Pal 报道^[43]称化合物 6（图 1-10）可以与单臂碳纳米管（SWNTs）复合形成凝胶，但是这些单臂碳纳米管需要先进行功能化改性才能使用，一般来说是与含有不同碳链的酰胺反应从而增加碳纳米管在有机溶剂中的溶解性。DSC 的数据显示，普通碳纳米管并不能改变杂化材料的热稳定性，只有改性后的碳纳米管才能降低

杂化材料的热稳定性，所以选择合适的酰胺改性碳纳米管是十分重要的。从扫描电镜照片（图 1-11）和流变学实验的结果可以看出，改性后的碳纳米管较改性前更容易分散在凝胶的网状结构中，从而形成杂化材料（首先纤维不断增厚，最后形成团簇状结构）。

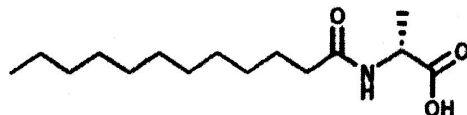


图 1-10 化合物 6 的分子结构

Fig. 1-10 Molecular structures of compound 6

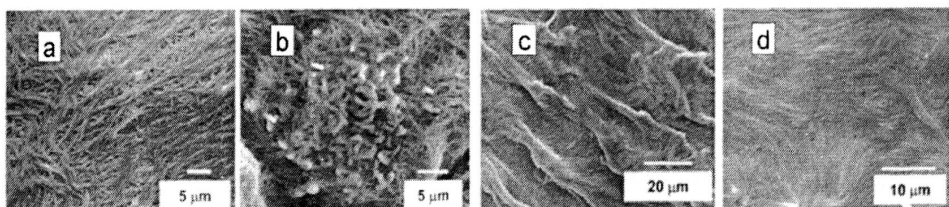


图 1-11 化合物 6 及碳纳米管复合凝胶的扫描电镜照片

(a) 化合物 6; (b) 含普通碳纳米管的复合凝胶; (c) 含有 16 碳链改性碳纳米管的复合凝胶;

(d) 含有 12 碳链改性碳纳米管的复合凝胶

Fig. 1-11 SEM images of gelation compound 6 and gelation with SWNT

(a) Gelation of compound 6; (b) Gelation with SWNT; (c) Gelation with C₁₆-SWNT;

(d) Gelation with C₁₂-SWNT

显然，从以上几个例子可以看出选择含有不同功能基团的凝胶分子可以得到不同的杂化纳米材料，然而如何将这杂化纳米材料进一步应用于现实生活当中已经成为该材料进一步发展的主要挑战。

1.2.2.3 凝胶功能生物及医药材料

使用酶引发小分子凝胶自组装在开发新型的生物材料领域具有广阔的应用前景。有些小分子凝胶在水中可以与细胞内的酶进行反应，这可以应用于载药或选择酶的抑制剂，一些氨基酸类的衍生物在形成凝胶后还可以应用于愈合伤口，因为这类凝胶是可以生物降解的，且对人体无任何副作用。

制备酶与凝胶杂化物的前提是必须有一个凝胶分子作为前驱物来转换酶（断裂一个化学键或形成一个新的化学键）。Xu 等人^[44]首次报道了一种利用酶来催化形成超分子水凝胶，其先驱物为化合物 7，将碱性的磷酸酶加入到化合物 7 的弱碱性溶液后，生成疏水性更强的化合物 8（图 1-12），从而将水溶液凝胶化。

两性亲肽和糖类的超分子水凝胶可以应用于一些指向性的药物输送体系，而且这些两性亲肽和糖类具有生物相容性，能够在生物体内降解，它们在生物体内可以根据

不同的刺激（如 pH 的改变、离子强度的改变以及酶的作用等）做出响应，迅速与凝胶部分相分离，从而释放药物。Vemula 等人^[45]报道了一种利用凝胶化合物 9~11（图 1-13）的疏水段封装姜黄素的方法，这类凝胶在水中不能释放姜黄素，但是在特定温度时并在水解酶的作用下可以释放姜黄素，而许多食物中都含有这种水解酶。

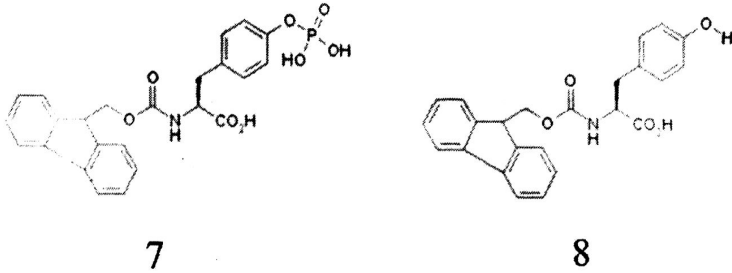


图 1-12 化合物 7、8 的分子结构

Fig. 1-12 Molecular structures of compounds 7 and 8

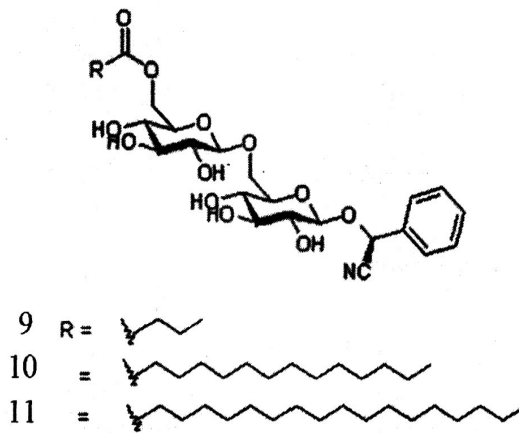


图 1-13 化合物 9、10、11 的分子结构

Fig. 1-13 Molecular structures of compounds 9, 10 and 11

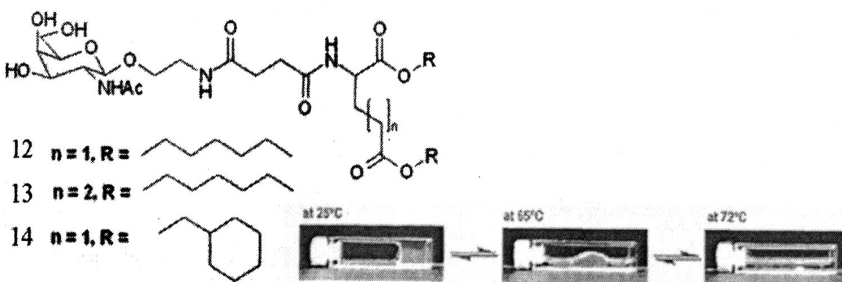


图 1-14 化合物 12、13、14 的分子结构以及水凝胶化合物 14 随温度变化的过程

Fig. 1-14 Molecular structures of compounds 12, 13, 14 and thermally induced reversible shrinkage and swelling of the gelation 14

Kiyonaka 等人^[46]发现化合物 12~14 可以形成水凝胶, 并且这些凝胶随着温度的改变而膨胀或收缩 (图 1-14), 加热后, 凝胶会逐渐脱水萎缩, 而不是像其他凝胶一样转化为溶液。这些凝胶可以通过热控制来释放 DNA, 并且在相转变温度时 DNA 的释放量达到最大值。

由以上几个例子可以看出, 糖类和两亲性肽的凝胶可以作为药物载体应用于生物领域中, 但是其具体临床应用还需要进行更深入的研究。

1.2.2.4 凝胶传感与响应材料

一般来说, 如果凝胶中含有感光基团 (如偶氮苯和蒽类衍生物) 在化学刺激 (pH 的变化) 或光刺激下会做出不同的响应。

Shinkai 等人^[47]通过偶合反应制备出多种含有发色团的胆固醇类凝胶, 在这些凝胶中, 化合物 15 (图 1-15) 在凝胶转变为溶胶时可以诱导辐射不同波长的光 (330~380 nm), 在可见光 (>460 nm) 的照射下, 溶胶又可以转变成为凝胶。

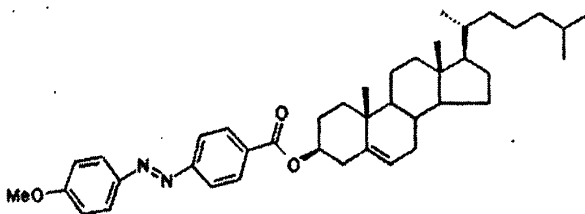


图 1-15 化合物 15 的分子结构

Fig. 1-15 Molecular structures of compound 15

Pozzo 等人^[48]制备了一种对 pH 敏感的凝胶化合物 16 (图 1-16), 这是由化合物中的蒽基团的质子化引起的。研究发现, 在化合物 16 的乙腈溶液中加入等量的三氟乙酰丙酮可以增加其凝胶的热稳定性, 但是加入过量的酸会降低其热稳定性, 这是因为氮原子和铵之间的氢键可以增加凝胶的稳定性, 但是过度的质子化会导致化合物 16 在溶液中的溶解性降低。

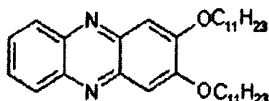


图 1-16 化合物 16 的分子结构

Fig. 1-16 Molecular structures of compound 16

Mukhopadhyay 等人^[49]报道了一种以萘二酰胺化合物 17 为本体, 与多种二羟基萘化合物 19~25 混合形成不同颜色的共混凝胶, 用以检测水或土壤中的多种二羟基萘。化合物 17 与二羟基萘 (化合物 19~25) 的混合物 (摩尔比 1:1) 在环己烷溶液中可以形成不同颜色的凝胶 (图 1-17), 同时研究发现, 与化合物 17 结构类似的化合物 18

并不能与二羟基萘形成混合的凝胶。值得注意的是, 这些二羟基萘在环己烷中几乎是不能溶解的。

从以上例子可以看出, 有机凝胶可以作为制造传感器的主要分子部件, 这些传感器可以针对许多不同刺激做出响应的, 与传统的液相传感器相比它具有很多优点。

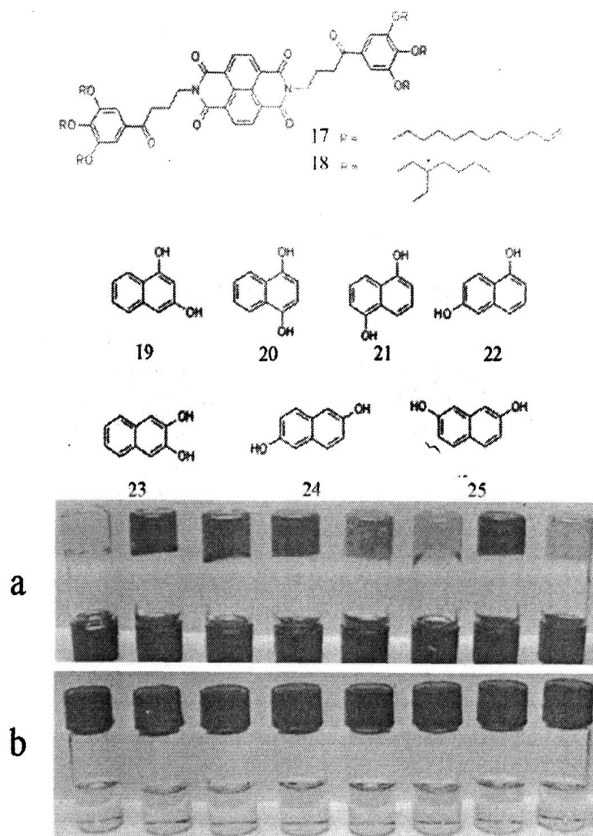


图 1-17 化合物 17~25 的分子结构及凝胶;

(a) 化合物 17 与化合物 19~25 分别混合后形成的不同颜色凝胶, 从左到右依次为: 化合物 17、17-19、17-20、17-21、17-22、17-23、17-24、17-25;

(b) 化合物 18 与化合物 19~25 分别混合后形成的不同颜色溶液, 从左到右依次为: 化合物 18、18-19、18-20、18-21、18-22、18-23、18-24、18-25

Fig. 1-17 Molecular structures and gelation of compounds 17~25;

(a) Different color gels of compounds 17, 17~19, 17-20, 17-21, 17-22, 17-23, 17-24, 17-25;

(b) Different color solution of compounds 18, 18-19, 18-20, 18-21, 18-22, 18-23, 18-24, 18-25

1.2.2.5 凝胶光捕获材料

近年来, 利用人工模拟光合作用获取自然光吸引了人们越来越多的目光, 对这些能量转换机理的深入理解可以有效地引导人们合成有机物, 从而促进电子学和光学的发展。能量转换的前提是化合物中必须含有给体和受体发色团, 凝胶的超分子结构可以作为给体和受体发色团相结合的骨架, 而且超分子凝胶可以随温度的变化而产生能

量的转换。因此，最近有许多科学家报道了多种这类含有发色团的有机凝胶。

Sagawa 等人^[50]首先合成可以进行能量转换的有机凝胶卟啉类衍生物 26 (图 1-18)，该衍生物可以在苯或正己烷溶剂中形成凝胶，但是带有相同支链的卟啉衍生物 27 则不能在这两种溶液中形成凝胶。

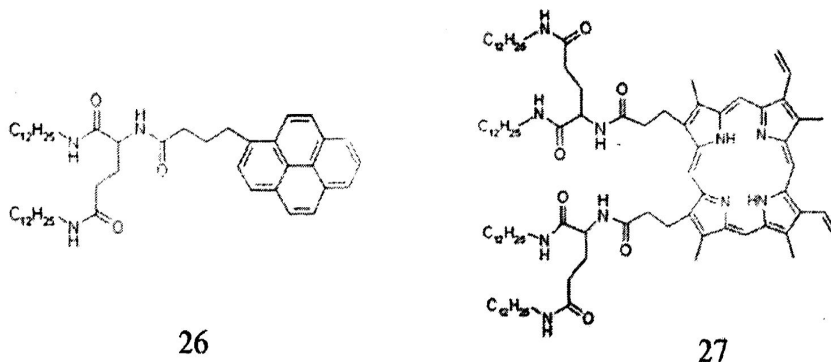


图 1-18 化合物 26、27 的分子结构

Fig. 1-18 Molecular structures of compounds 26 and 27

Sugiyasu 等人^[51]合成了一系列卟啉衍生物 (化合物 28a~28d)，并研究几种衍生物不同比例共混后的能量转换情况 (图 1-19)，可以看出，随着多种衍生物的加入，化合物 28a 的光谱强度逐渐减弱，对于二元共混凝胶来说，28a 与 28b 共混后能量转换效率最大，28a 与 28d 共混后能量转换效率最小，但是在溶液相中并不存在这样的能量转换，因此只有在凝胶状态下才能发生能量转换。

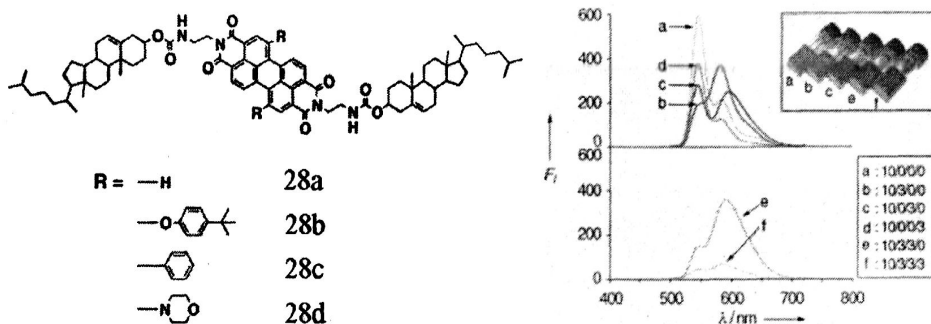


图 1-19 化合物 28a~d 的分子结构和卟啉衍生物混合凝胶的紫外光谱

注：小图为 28a/28b/28c/28d 在混合凝胶中的比例

Fig. 1-19 Molecular structures of compounds 28a~d and fluorescence spectra of mixed perylene gelation

Legend: the numbers in the inset denote the molar ratios for 28a/28b/28c/28d

由此可见，含有给体和受体的有机超分子凝胶在一定条件下可以进行能量的转换，这些超分子凝胶在制作光电子元件上具有潜在的应用前景，当然，在实际应用前还应考虑更多问题，如长时间的稳定性问题等。

1.2.2.6 凝胶光电材料

近年来,利用有机凝胶制作纳米结构的光电材料受到广泛关注。许多文献报道通过 π 共轭体系的自组装形成的有机纳米凝胶,例如四硫富瓦烯类衍生物、噻吩类衍生物和酞菁类衍生物。Kitahara 等人^[52]报道一种四硫富瓦烯类衍生物(化合物 29)在多种烃类有机溶剂中可以形成超分子凝胶(图 1-20a),这种凝胶呈一维的线性结构(图 1-20b)。将化合物 29 在正己烷中的自组装凝胶抽干后做循环伏安测试,并将其结果与该化合物在苯腈溶液中的样品对比发现: π - π 相互作用使得化合物凝胶样品的氧化电位更低。将凝胶抽干后放入 I_2 蒸汽中,从近红外光谱的数据显示在 1750 nm 处有一个强吸收峰,这表明凝胶中有混合的原子价态,而这种混合价态对于构建纳米结构的光电材料是十分重要的。

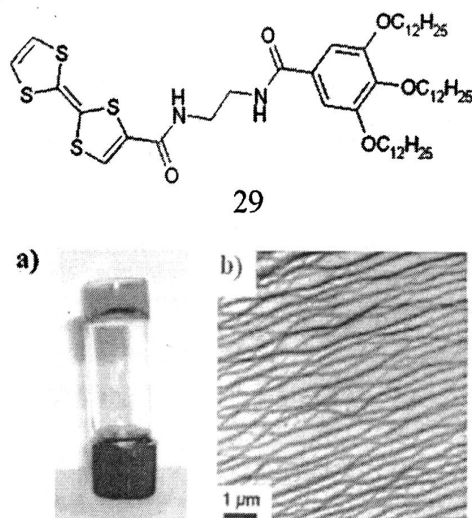


图 1-20 化合物 29 的分子结构及凝胶结构

(a) 化合物 29 在正己烷中的凝胶, (b) 凝胶的透射照片

Fig. 1-20 Molecular structures and gelation of compound 29

(a) The gelation of compound 29 in hexane, (b) TEM image of the gelation

Wüthner 等人^[53]合成了一种茈萘衍生物(化合物 30),这种茈萘衍生物可以在多种有机溶剂中形成凝胶,它形成凝胶的主要驱动力是萘环间的 π - π 相互作用以及氨基之间的氢键,原子力显微镜的结果表明该凝胶的纤维是一种螺旋状结构(图 1-21a),偏光显微镜的照片显示这种化合物在溶液中冷却后形成的纤维呈团簇状,且尺寸在微米级别(图 1-21b)。实验表明,这种分子是一个高效的 n 型半导体材料,而且其自组装结构可以广泛应用于制造太阳能电池。

从以上例子可以看出,一些化合物可以通过非共价键(如 π - π 相互作用)自组装形成高度有序的一维纳米结构,这种一维结构可以广泛应用于光电材料领域,如太阳能电池、发光二极管以及场效应晶体管等。

近年来,尽管对自组装过程的研究还在不断深入,但是许多科学工作者还是通过

自组装的方法合成多种含有功能基团的凝胶分子，一方面，利用有机凝胶作为模版制备无机纳米材料，随着技术的不断进步，以及对这方面知识的不断深入了解，有人利用凝胶的方法合成了有机-无机杂化材料，并进一步合成带有金属粒子的杂化材料，从而促使了一种新型复合材料的产生。在含有发色团的有机凝胶中，给体与受体可以有效地吸收和散发光，而这一点对制备有机纳米材料的发展具有重要意义。超分子凝胶的一维高度有序结构也有利于制备光电材料。另一方面，糖类或多肽类化合物形成凝胶后可以广泛应用于生物领域，如载药功能、酶抑制功能和组织修复功能等。有理由相信，有机凝胶在未来几年中一定会有飞速发展，从而在更多的领域中有所应用。

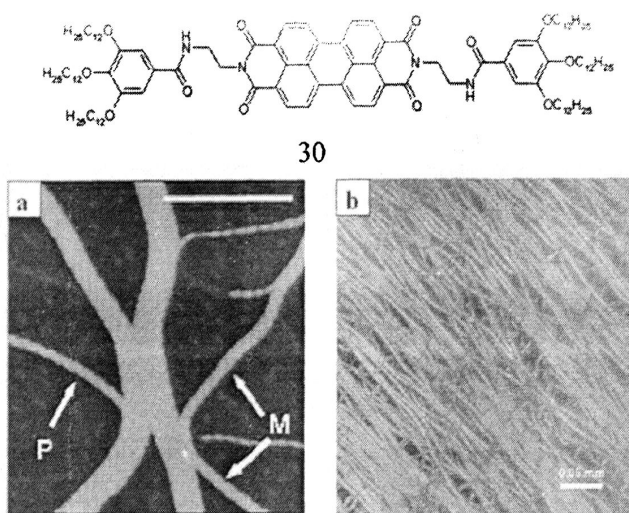


图 1-21 化合物 30 的分子结构及凝胶形貌

- (a) 化合物 30 形成凝胶的原子力显微镜照片；
 (b) 化合物 30 在溶液中冷却后形成团簇状结晶的偏光显微镜照片

Fig. 1-21 Molecular structures and gelation of compound 30

(a) AFM height image of gelation 30;

(b) Polarized optical microscopy image of compound 30 after cooling from the solution

1.2.3 小分子有机凝胶的表征

有机小分子凝胶作为超分子化学研究的一个新的领域，它涉及到材料化学、物理化学、无机化学、分析化学、药物化学等多个领域，对其研究技术也正在不断进步和完善。因此，测试手段显得尤为重要，特别是那些能够详尽地描述形成凝胶过程中分子自组装过程的高分辨率技术。目前用来表征凝胶中凝胶剂自组装结构的方法主要有如下几种：

1.2.3.1 流变力学

凝胶的宏观性质主要来源于三级结构单元，甚至某种程度上讲，来源于其二级结构单元。这些流变力学和热动力学信息可以通过 DSC 和流变计等得到^[53, 54]，根据检

测的结果,分析凝胶的弹性,比较凝胶剂结构的不同,估计凝胶剂潜在的应用价值。在凝胶体系中,凝胶转变温度(T_{gel})是最常见的表征数据。有很多方法可以用来测定凝胶转变温度,其中“坠球”实验应用广泛^[55]:将一个小球放置在凝胶的上表面,然后以一定的速率加热。当小球穿过胶体坠到底部的时(即三级结构单元失去它的承重能力)的温度即被记录为成凝胶转变温度。DSC和各种流变学方法也被用来测试凝胶转变温度,并且这两类方法测得的值更准确。

1.2.3.2 波谱学

多种光谱已经应用到凝胶体系的检测中,比如核磁共振、荧光、紫外、圆二色谱和红外等,这些表征都能提供凝胶分子的自组装信息。

核磁共振方法对研究高分子结构和动态解析做出了很大的贡献,尤其是对于高分子凝胶结构及动态的研究也在迅速发展。核磁共振方法分为液体核磁和固体核磁。液体核磁技术可以用来表征胶体中氢键的形成,固态核磁用来表征凝胶态前后核磁化学位移的改变,从而体现分子的聚集变化^[56]。

凝胶分子中光谱探测基团的引入,例如荧光基团,既是一种有效的设计理念(因为其含有有利于聚集的大的平面芳香环基团),又是一种有效的估测凝胶体系中聚集的芳香环几何构型的方法^[35]。荧光探头已经被用来检测水凝胶中憎水基团的形成。紫外可见光谱技术被应用于检测憎水基团的吸收变换及检测 π - π 相互作用或金属配合物的生成。

红外光谱广泛被应用于检测氢键的存在或者羧酸的质子化^[57],由于一些含有大量信息的信号,例如-NH的振动信号往往被-OH振动掩饰,所以红外光谱测试一定要在干燥的条件下进行,而且随着溶剂的脱出,凝胶的结构也可能随之改变。

1.2.3.3 显微镜方法

偏光显微镜的分辨率比较低,但是由于不需要对样品进行处理,其观察结果更能接近凝胶聚集态的真实结构。

电子显微镜的主要特点是具有很高的放大倍数和分辨能力,是现代用以探索微观物质世界的强有力的工具,是研究聚合物结构的一种重要方法,为高聚物结构概念的发展和完善提供了许多直接可靠的证据。

电子显微镜技术包括扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)和扫描隧道显微镜(STM),分辨率最高可以达到0.2 nm,因此可以给出非常有价值的聚集体的形貌特征。在标准的测试条件下(高真空),SEM、TEM、AFM和STM都要求样品完全干燥。

1.2.3.4 X射线方法

X射线是一种电磁波,当X射线与物质内的电子相互作用时,则产生能被观察到的散射现象,称作X射线散射,它可以提供有关物质内电子密度在空间分布的信息。X射线散射方法包括小角X射线散射(SAXS)和小角中子散射(SANS),主要用来观察凝胶中分子的排列周期和有序性。通过比较分子尺寸和堆积周期值,可以基本确

定分子在凝胶相中的构型。

当 X 射线以掠角 θ (入射角的余角) 入射到某一点阵晶格间距为 d 的晶面上时, 将在反射方向上得到因叠加而加强的衍射线。广角 X 射线粉末衍射 (XRD) 对于研究有机凝胶剂分子的堆积有很重要的意义, 其中最重要的信息是得到其对应于晶体结构中最长的周期性结构的 d 值。通过比较 d 值和分子的大小尺度, 可以计算得出烷基链的构型, 伸展或弯曲。次级衍射信号会给出详尽的信息可以区别层状堆积 (LAM) 和六方堆积 (HCPC) 等^[58]。

1.2.3.5 构建模型

由于胶体自身的无序性, 所以很难得到准确的原子位置信息。但是人们在已有数据的基础上, 可以利用模型来研究凝胶态的分子组装形式。这样利用合适的计算软件如: 分子动力学计算软件、能量最小优化等^[59], 人们可以通过计算得到其在溶剂中的聚集状态。

1.3 含茚衍生物的研究进展

茚是一种稠环芳烃化合物, 其结构最大特点是含有大的 π 共轭体系和刚性的平面结构, 但是由于茚的致癌性很大, 应用中都以茚的衍生物为主。茚系有机化合物是当前重点研究的有机电致发光材料之一, 由于其优异的光热稳定性、化学稳定性、发光颜色可调、荧光量子产率高和电子传输特性等优点, 使得这类化合物在有机电致发光材料方面的研究得到广泛的重视, 一度成为世界各国科学工作者研究的热门, 并取得了重大的进展^[60]。由于 π 共轭体系间 π - π 相互作用可以导致衍生物形成很好的一维线性结构而且茚是一种很好的光电材料, 所以茚衍生物广泛应用于太阳能转换、有机光导体、有机无机复合半导体材料、光致发光、激光材料等。

茚系衍生物中, 目前被人们研究最多应用最广的是茚二酰亚胺类衍生物, 该类化合物无论在学术领域还是在染料颜料等工业研究领域都引起了人们的广泛兴趣^[61]。由于茚四羧酸二酰亚胺类化合物中母体茚的存在, 它们都具有较大的共轭 π 体系和良好的分子平面体系, 使得分子间大 π 键之间的作用大大增强, 因此具有较大晶格能, 这使得大多数的茚四羧酸二酰亚胺类化合物的溶解性很差, 限制了它在科学研究和工业领域的进一步应用, 因此溶解性更好的茚二酰亚胺染料是人们追求的目标。自从 1913 年 Friedlander 等人^[62]首次合成茚二酰亚胺以来, 它作为一种廉价易得的有机染料, 在可见光区域有很强的吸收, 并具有较高的光和热稳定性, 被用于荧光染料、近红外染料、有机场效应晶体管、有机发光二级管、显像技术等领域^[63]。

通过分子间 π - π 相互作用形成超分子聚集体是目前制备超分子聚集体 (结晶、液晶、凝胶等) 的一种常用手段^[64]。茚二酰亚胺类衍生物由于具有较大的刚性平面, 分子之间容易产生较强的 π - π 相互作用; 另外它具有较高电荷传输能力, 因而通过 π - π 相互作用制备功能性茚二酰亚胺超分子聚集体是有机半导体领域内的一个十分活跃的方向。

Luca 等人^[65]制备一种茚二酰亚胺类衍生物 (化合物 31), 并通过溶剂蒸发退火法

和旋转涂敷法研究其在不同介质（如氧化硅、玻璃、石墨、云母等）表面自组装形成结晶的情况。如图 1-22 所示，该衍生物在氧化硅的表面上形成的纤维长度最长，而且它在玻璃、石墨和云母上也可以形成结构规整的纤维结晶，这证明该衍生物可以应用于金属、绝缘体和半导体的器件上。有趣的是，促使纤维增长的 π - π 相互作用力很强，以至于氧化硅上的纤维长到了氧化硅片的边缘（如图 1-22a 中箭头所示）。研究结果还表明，在云母上可以控制纤维结晶的增长方向。利用这种溶剂蒸发退火法和旋转涂敷法可以制备多种纳米结构的有机化合物聚集体，而这些纤维状聚集体可以广泛应用于光电子产品。

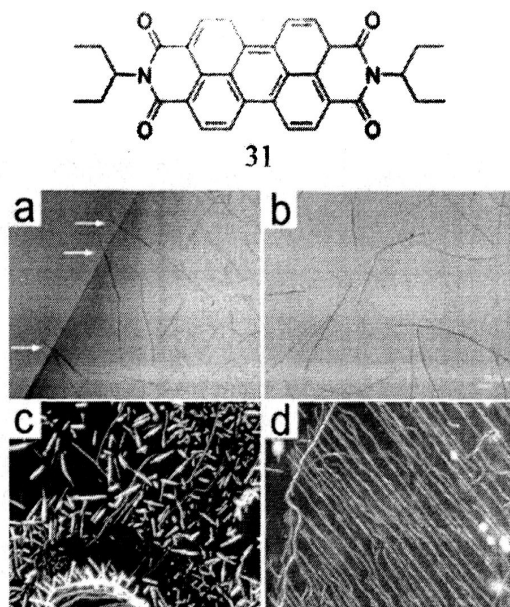


图 1-22 化合物 31 的分子结构及其在不同介质表面形成的纤维状结晶的偏光显微镜照片

(a) 氧化硅, (b) 玻璃, (c) 石墨 (d) 云母

Fig. 1-22 Molecular structures of compound 31 and POM images of compound 31 fibers grown on different medium

(a) SiO_x , (b) glass, (c) graphite and (d) mica

Balakrishnan 等人^[66]研究了不同侧链对酞二酰亚胺自组装形态结构的影响，研究表明，由于含有不同结构的侧链导致两种衍生物的自组装结构不同，化合物 32（含有两条侧链）的自组装形态为纳米尺度的长纤维状聚集体，而化合物 33（仅含有一条侧链）的自组装形态为纳米尺度的球状聚集体（图 1-23）。形成这些自组装结构的驱动力为环间的 π - π 相互作用，但是由于不同的侧链空间位阻不同，所以形成不同的纳米结构，由于单链空间位阻较小，分子按最小能量的构象堆积成球状，两条侧链导致空间位阻增大，分子间依靠 π - π 相互作用堆积成一维线性结构，而正是这种一维结构扩大了其在光电器件上的应用前景，例如光电二极管和传感器等，此外，分子间的较强的 π - π 相互作用和高度有序的聚集体结构还可以用来构建带有 n 型有机通道

的场效应晶体管。

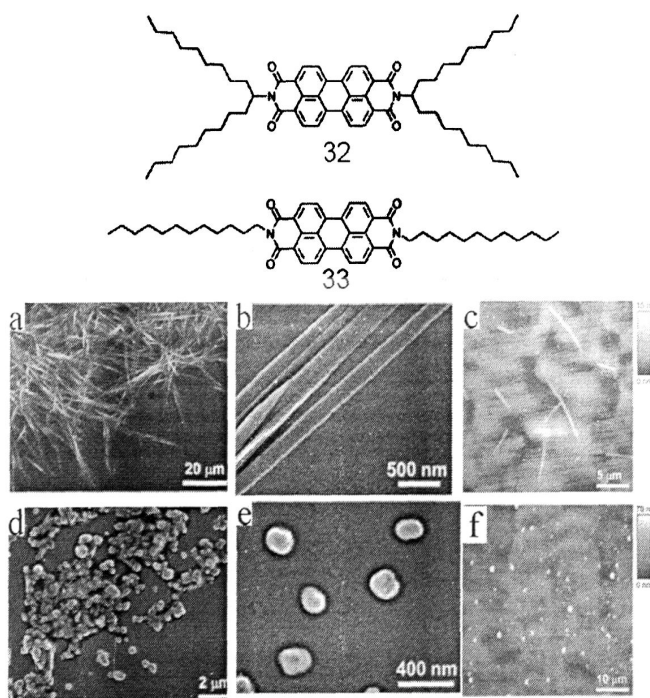


图 1-23 化合物 32、33 的分子结构及自组装结构的显微镜照片

(a)、(b) 和 (c) 分别为化合物 32 自组装结构的扫描电镜和原子力显微镜照片；

(d)、(e) 和 (f) 分别为化合物 33 自组装结构的扫描电镜和原子力显微镜照片

Fig. 1-23 Molecular structures and self-assembly structures of compounds 32 and 33

(a), (b) and (c) are SEM and AFM images of self-assembly structure of compound 32 (fibers);

(d), (e) and (f) are SEM and AFM images of self-assembly structure of compound 33 (sphere)

Wüthner 等人^[67]通过研究发现，一种具有强荧光性的花二酰亚胺类衍生物（化合物 34）在一定条件下，通过花环间的强 π - π 相互作用力形成一种稳定的液晶态结构。通过偏光显微镜可以观察到化合物 34 的树枝状的液晶结构（图 1-24 a），将该化合物的液晶相从 115 °C 降到室温后进行 X 射线衍射测试，结果表明花二酰亚胺衍生物分子是一种柱状结构堆积（图 1-24 b），而烷基链的折叠和交错排列会导致堆积后分子间更加紧密。该花二酰亚胺衍生物在多种非极性溶剂中都可以形成具有较强的荧光性的聚集体，对开发纳米级别的 n 型半导体材料具有重要的意义。

Wüthner 等人^[68]还研究了一些列花二酰亚胺类衍生物的凝胶行为(化合物 35a~g)，研究发现，酰胺之间的氢键以及花环间的强 π - π 相互作用力可以诱导这些衍生物在溶液中的自组装行为，当浓度达到一定程度时会形成凝胶。如果衍生物的支链是线性结构，则它会形成一种 H 型的 π 电子堆叠，进而形成一种红色凝胶；如果衍生物的支链是含有分支的线性结构，则它会形成一种 J 型的 π 电子堆叠，进而形成一种绿色凝胶。

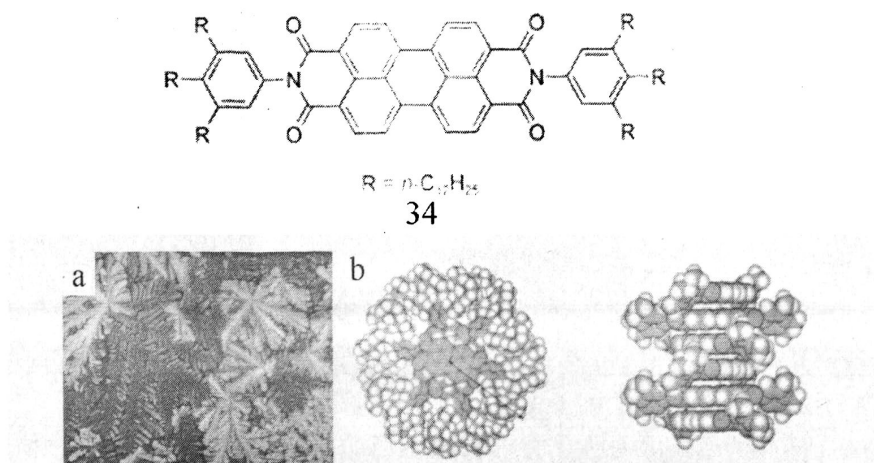


图 1-24 化合物 34 的分子结构、形貌及模型

(a) 化合物 34 液晶结构的偏光显微镜照片；(b) 化合物 34 的柱状堆积模型

Fig. 1-24 Molecular structures, conformation and model of compound 34

(a) Polarized optical microscopy image of liquid crystalline phase of compound 34;

(b) Columnar stacking model of compound 34

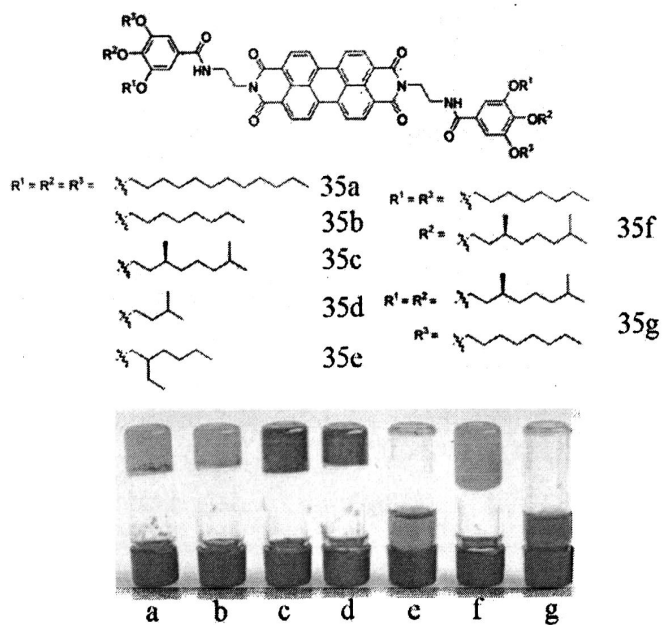


图 1-25 化合物 35a~g 的分子结构以及其在甲苯中的凝胶行为

Fig. 1-25 Molecular structures of compounds 35 a~g and their gelation behavior in toluene

通过对这些凝胶的光谱研究发现，不同的支链会导致衍生物的自组装行为和凝胶行为发生变化，其中 a、b、f 是 H 型聚集体，c、d 是 J 型聚集体，g 是 H 型和 J 型的混合聚集体，并且呈一种不稳定的类凝胶态，化合物 e 在溶液中不能形成凝胶（图

1-25)。这项研究成果为日后合成 J 型的茈二酰亚胺类衍生物提供了一些理论基础,通过对超分子自组装研究的不断深入,这类茈二酰亚胺类衍生物可以很好的应用于太阳能电池等领域。

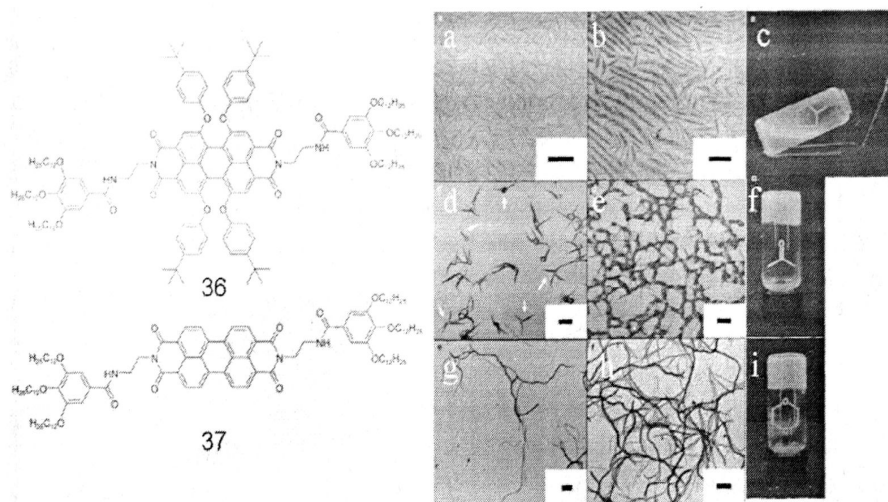


图 1-26 化合物 36、37 的分子结构、形貌及荧光性

(a)、(b)、(c) 为化合物 36 在甲基环己烷中的溶胶的透射电镜照片及其在紫外灯激发下的照片;

(d)、(e)、(f) 为化合物 36 在丙酮中的凝胶的透射电镜照片及其在紫外灯激发下的照片;

(g)、(h)、(i) 为化合物 37 在二氧六环中的凝胶的透射电镜照片及其在紫外灯激发下的照片

Fig. 1-26 Molecular structures conformation and fluorescence of compounds 36 and 37

(a), (b) and (c) are TEM images of compound 36 aggregates in MCH and photographs of the solution under a UV lamp

(d), (e) and (f) are TEM images of compound 36 aggregates in acetone and photographs of the solution under a UV lamp

(g), (h) and (i) are TEM images of compound 37 aggregates in dioxane and photographs of the solution under a UV lamp

上述表明,茈二酰亚胺类衍生物在不同侧链影响下可以形成凝胶,为了进一步研究茈环对其自组装结构的影响,Wüthner 等人^[69]对两种不同的衍生物进行了对比研究:化合物 36 与化合物 37 的酰亚胺部分相同,不同点是化合物 36 在茈环的港湾位引入四个含苯环的基团(图 1-26)。研究发现,化合物 37 可以在多种有机溶剂中形成稳定的凝胶结构,如二氧六环(图 1-26 g、h、i),在透射电镜下观察发现凝胶聚集体呈一种纤维状结构;化合物 36 只在少数溶剂中形成稳定的凝胶结构,如丙酮(图 1-26 d、e、f),在透射电镜下观察该凝胶呈一种相互交结的团簇结构,而在多数溶剂中均不能形成稳定凝胶,如甲基环己烷(图 1-26a、b、c)、环己胺、甲苯、苯等,在透射电镜下观察该团簇结构是一种针状结晶。研究结果表明,这些茈二酰亚胺类衍生物

的凝胶行为受萘环结构的影响,化合物 37 的萘环间的 π - π 相互作用力可以使得分子之间很好地结合,从而形成结构稳定的凝胶结构,相反,化合物 36 由于在萘环的港湾位引入体积较大的基团,导致萘环之间空间位阻增大,从而 π - π 相互作用力减弱,进而不能形成较长的一维结构,而是形成一种较短的团簇结构,在学多溶剂中都不能形成稳定的凝胶。由于两种衍生物凝胶具有较强的荧光性,所以该类衍生物可以应用于光子学、光电技术、防伪印刷和荧光传感器等领域。

1.4 含萘衍生物的研究进展

萘具有特殊的光电性质和对微环境的强烈敏感性,是最常用的功能性探针之一。萘类衍生物被广泛地用于离子探针领域和生物细胞领域^[70]。萘类衍生物是一类性能特异的分子电子学材料,对它们的发光性质及其他光物理性质的研究是一异常活跃的课题,因为萘及其衍生物在激光染料、生物荧光探针分子、液晶显示材料、有机无机复合半导体材料及电致发光器件等方面已有广泛的应用。从分子结构上看,萘环属于芳香稠环结构,具有一个大的共轭 π 体系,但是萘环本身具有强疏水性,合成两亲性的萘类荧光中间体对今后的研究和应用具有重要意义。由于萘衍生物的自组装结构研究较多,但是对其凝胶行为的研究较少,考虑到本论文的研究内容,以下仅对其凝胶行为的研究情况作出简要介绍。

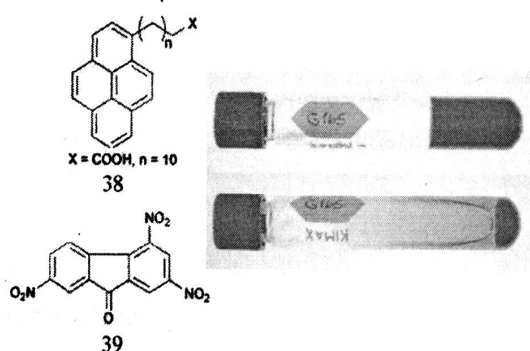


图 1-27 化合物 38、39 的分子结构及两种化合物混合后在 1-辛醇中的凝胶(上图)和溶液(下图)

Fig. 1-27 Molecular structures of compounds 38 and 39, their gelation (above) and solution (below) in 1-octanol

Hahma 等人^[71]合成出一系列萘衍生物,其中化合物 38 与等量的三硝基萘(化合物 39)在 1-辛醇中可以形成凝胶(图 1-27),从图中可以发现,这种萘衍生物溶液呈棕黄色,当形成凝胶后,呈一种不透明的黑色。通过 DSC、紫外光谱和荧光光谱等表征手段研究发现,随着烷基链的不断增长,其凝胶行为发生明显变化,也就是说萘环间的 π - π 相互作用在形成凝胶时的作用并不是决定性的,它只能促使分子按一维方向来排列,而其他的基团(烷基链)之间的范德华力才是形成凝胶的主要驱动力。但是萘衍生物与三硝基萘等比例混合形成凝胶的机理还不明确,还需要进一步研究。

Babu 等人^[72]合成了一系列含有不同烷基链的萘衍生物(化合物 40~50)并研究了

其凝胶行为（图 1-28），与之前所提到的化合物 38 不同，化合物 40~50 可以与三硝基苻混合形成凝胶，也可以单独形成凝胶。红外数据显示这些化合物（酯类、醚类）可以通过烷基链上的羰基与溶剂相互作用形成氢键，同时苻环间还存在较强的 $\pi-\pi$ 相互作用，因此它们可以在多种有机溶剂中形成稳定的凝胶。从扫描电镜照片中可以发现（图 1-29），这些苻衍生物在有机溶剂中形成的凝胶均是一种纤维状结构。

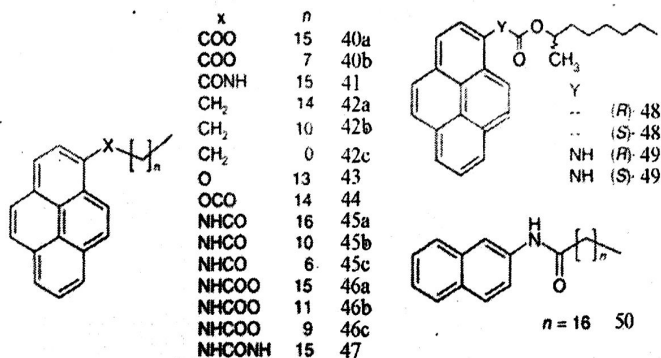


图 1-28 化合物 40~50 的分子结构

Fig. 1-28 Molecular structures of compounds 40~50

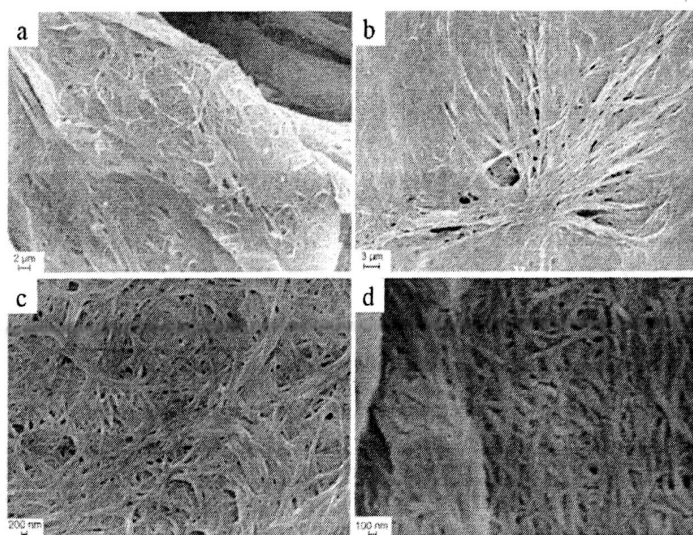


图 1-29 不同凝胶的扫描电镜照片

(a) 辛醇中的 45a, (b) 叔丁基醇中的 45b, (c) 叔丁基醇中的 46b, (d) 异辛烷中的(R)-49

Fig. 1-29 SEM images of the different gelation

(a) 45a in octanol, (b) 45b in tert-butyl alcohol, (c) 46b in tert-butyl alcohol, (d) (R)-49 in isooctane

黎占亭等人^[73]合成了一系列化合物，这些化合物利用分子间给体-受体相互作用力及分子间氢键作用可以自组装形成一系列凝胶结构，其中化合物 51（图 1-30）为一种复杂的苻类衍生物。这种苻衍生物分子间存在较多的氢键作用，同时由于两个苻基团位置接近，苻环间存在 $\pi-\pi$ 相互作用，所以这些分子按一种环状结构排列，又由于

分子间存在较大的范德华力，所以分子按一种环状的螺旋结构排列，从而使得这种分子在较低的浓度时即可形成稳定的凝胶，在溶液转换为凝胶的过程中，这种螺旋结构会变大，这项研究也为完善凝胶形成的机理作出了贡献。

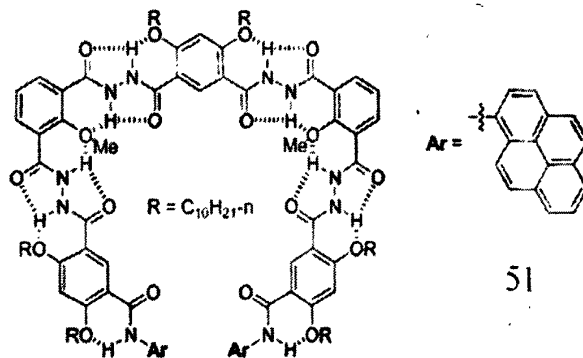


图 1-30 化合物 51 的分子结构

Fig. 1-30 Molecular structures of compound 51

Bhuniya 等人^[74]合成了一系列茈萜生物（化合物 52~55），其共同特点是长烷基链部分带有多个羟基，这些茈萜生物在水中即可形成凝胶，而且其最低凝胶浓度极低（化合物 54 的最低凝胶浓度甚至低于 0.1 mg mL^{-1} ），这在之前报道的凝胶相关的文献中从未出现，说明随着羟基的引入，茈萜生物在水中形成凝胶的能力在不断增强。从扫描电镜的结果可以看出，随着烷基链的增长和羟基的增加，其凝胶结构由片层状逐渐转变为纤维状，刚性不断增加，形成一种一维有序的纤维网状结构，而这种纤维状的凝胶结构比片层状的更稳定。（图 1-31）由于这类衍生物可以在水中形成凝胶结构，所以它们在生物传感器领域具有潜在的应用前景。

Mahajan 等人^[75]合成了一种含有谷胱甘肽基团的茈萜生物（化合物 56），其中谷胱甘肽是一种具有多种生物功能的三肽。研究发现，谷胱甘肽的二聚体能在多种有机溶剂中形成凝胶，但是在含有水的混合溶剂中很难形成凝胶，在引入茈萜基团后，这种衍生物在水中即可形成稳定的凝胶结构，在透射电镜下观察可以发现这种凝胶是一种树枝状的纤维网状结构（图 1-32），且纤维的宽度为 $50\sim 100 \text{ nm}$ 。通过对这种茈萜生物的水溶液和水凝胶样品进行核磁测试发现，无论是溶液状态还是凝胶状态下，水与谷胱甘肽基团均存在较强的相互作用，但是只有在凝胶状态下，水与茈萜环之间才存在较大的相互作用，此结果直接证明了茈萜环的引入导致谷胱甘肽水凝胶的形成，有利于其进一步在生物领域的应用。

Xu 等人^[76]首次报道了一种抗生素凝胶，含有万古霉素的茈萜生物（化合物 57）。该化合物依靠茈萜环间的 $\pi-\pi$ 相互作用及万古霉素间的氢键自组装形成三维的网状结构，从而将水禁锢在网络结构中形成一种金黄色的凝胶（图 1-33）。万古霉素在临床治疗细菌传染疾病上具有重要的作用，所以这种有机凝胶将会引导一类新型生物医药材料的开发和应用，例如合成一种可控制的表面药物释放材料。

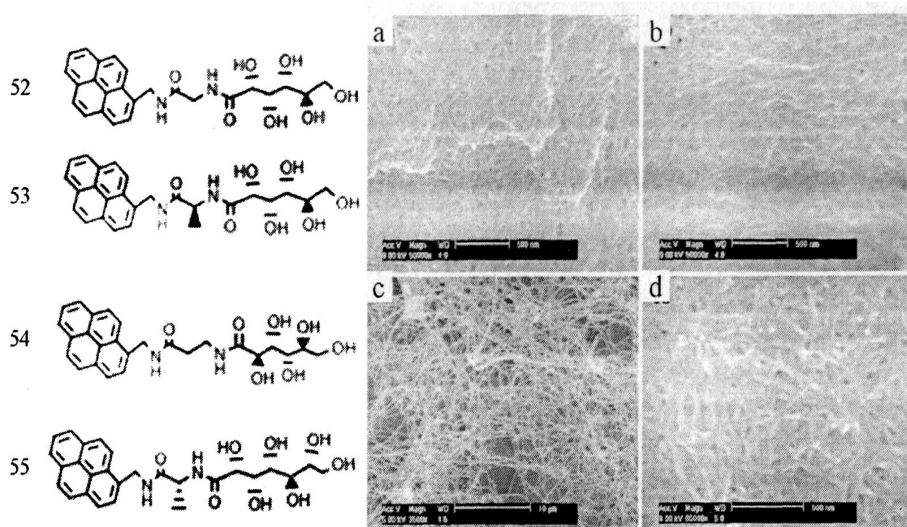


图 1-31 化合物 52~55 的分子结构及其水凝胶的扫描电镜照片

Fig. 1-31 Molecular structures of compounds 52~55 and the SEM images of their hydrogelators

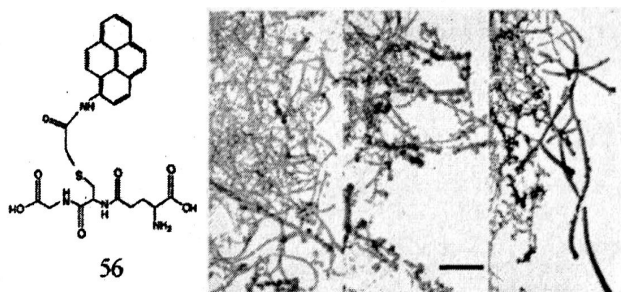


图 1-32 化合物 56 的分子结构及水凝胶的透射电镜照片

Fig. 1-32 Molecular structures of compounds 56 and TEM images of hydrogelators 56

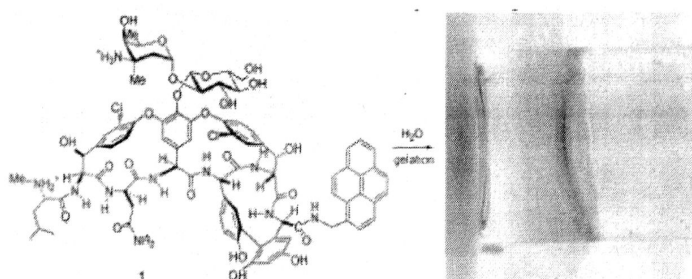


图 1-33 化合物 57 的分子结构及水凝胶照片

Fig. 1-33 Molecular structures of compounds 57 and the image of the hydrogel of 57

1.5 本课题研究的内容和意义

本课题实验分为三个部分，一是通过离子自组装方法合成了两种萘衍生物，所用原料为萘酚及阳离子表面活性剂，通过简单的方法可以得到高产率的萘衍生物。由于长烷基链的存在，增加其在非极性溶剂中的溶解性，重点讨论该衍生物在甲苯中的凝

胶行为, 以及其光谱性质。二是通过离子自组装方法合成两种苝衍生物, 所用原料为 1, 3, 6, 8-苝四磺酸四钠盐及阳离子表面活性剂, 方法简单, 产率较高。与苝衍生物类似, 着重研究了苝衍生物在甲苯中的凝胶行为, 以及光谱性质。三是将两种可以在甲苯中形成凝胶的苝、苝衍生物按不同比例混合, 对其混合凝胶结构进行初步探究。

随着人类文明的进步, 对作为科学技术先导的材料科学提出了更高、更新的要求。当今, 对新一代材料的要求是: 性能与功能相结合, 即要求材料不仅要具有优异的性能, 同时还具有某些特殊功能。而本文所涉及的苝、苝衍生物具有较强的荧光性, 且其在甲苯中可以形成一维有序的凝胶结构, 正是体现了性能与功能的结合, 为其进一步在光电领域的应用提供了理论基础。

2 材料与方法

2.1 主要原料

表 2-1 主要原料

Table 2-1 Mainly materials

试剂名称	纯度	生产厂家
吡啶	分析纯	Aldirch
1, 3, 6, 8-萘四磺酸四钠盐	85%	Across
二甲基二十八烷基溴化铵(DOAB)	分析纯	Aldirch
二甲基二十六烷基溴化铵(DHAB)	分析纯	Aldirch
氢氧化钾(KOH)	分析纯	天津市科锐思化工有限公司
乙醇	分析纯	天津市化学试剂三厂
甲苯	化学纯	天津市化学试剂六厂

2.2 实验仪器及测试方法

核磁共振仪 ($^1\text{H NMR}$): Plus-400, Bruker AV 300, Bruker DPX 250。

傅立叶红外 (FT-IR) 谱图在 Bio-Rad FTS-6000 型红外光谱仪上测定, KBr 压片, 测试范围 $400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 。

透射电子显微镜 (TEM) 照片在 Tecnai-G²20 型透射电子显微镜上获得, 加速电压为 200 kV。制样方法如下: 取少量凝胶样品, 用镊子取碳膜铜网在凝胶表面轻蹭, 之后在碳膜铜网上滴加 3 滴甲苯溶剂以除去多余的凝胶, 真空条件下干燥 24h 待用。

溶液中的紫外-可见光谱 (UV-Vis absorption spectra) 在 HITACHI U-3900H 型紫外-可见分光光度计上测得, 使用 10 mm 的石英样品池。

溶液中的荧光光谱 (Solution fluorescence spectra) 在 HITACHI F7000 型荧光分光光度计上测得, 使用 10 mm 的石英样品池。

小角 X 射线散射实验 (SAXS) 在 Bruker AXS NANOSTAR 型小角 X 射线散射仪上测得, 每次检测时间是 1800 s, X 射线源为 Cu K α ($\lambda = 0.154\text{ nm}$), 样品和检测器之间的距离是 27 mm。样品制备方法: 选取合适浓度的凝胶 (10 mg mL^{-1}) 真空干燥, 要求在冰水浴中完成, 真空抽 6h 后取出, 取一定量的凝胶粉末均匀涂抹在干净的玻璃片上待测。

X 射线衍射 (XRD) 测试在 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线粉末衍射仪上进行, X 射线源为 Cu K α ($\lambda = 0.154\text{ nm}$), 扫描范围 $0.6\sim 40^\circ$, 扫描速率是 $5^\circ/\text{min}$ 。样品制备方法与小角 X 射线散射相同。

2.3 茈萘生物的合成

本文用相同方法合成了两种茈萘生物，合成路线如图 2-1 所示。

2.3.1 PTCT-DOAB 的合成

称取 39.2 mg (0.1 mmol) 茈萘酐 (perylene-tetracarboxylic dianhydride, PTCDA) 先溶解在 20 mL KOH 的水溶液中 (30 mmol/L)，反应需要在加热的条件下 (50 °C) 进行 2 h，直到茈萘酐全部溶解为止，这时酸酐会被打开生成相应的羧酸盐 (PTCTK)，溶液呈桔黄色，将溶液冷到室温待用。称取 252.4 mg DOAB (含两条 18 个碳链的阳离子表面活性剂, 0.4 mmol) 溶解在 20 mL 乙醇/水 (体积比 1:1) 的混合溶剂中 (DOAB 的溶解性在水中较低，但在乙醇和水的混合溶剂中很高)，加热 (50 °C) 溶解后，冷却到室温待用。室温搅拌下将 PTCTK 的水溶液缓慢滴加到 DOAB 溶液中 (3 滴/min)，马上产生黄色的沉淀，滴加完后继续搅拌 3 h 静置过夜。真空抽滤以分离得到的沉淀，然后用乙醇/水 (1:1) 混合溶液洗涤数次以除去未反应的无机盐和表面活性剂。将得到的复合物室温下真空干燥 24 h，最后得到黄色粉末状的产物，称重 0.2564 g，产率：97.71%。

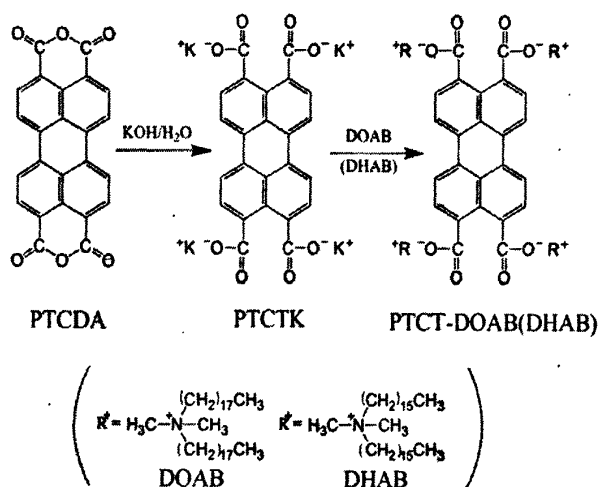


图 2-1 茈萘生物的合成路线图

Fig. 2-1 Synthesis process of perylene derivative

2.3.2 PTCT-DHAB 的合成

称取 39.2 mg (0.1 mmol) 茈萘酐 (PTCDA) 溶解在 20 mL KOH 的水溶液中 (30 mmol/L)，反应需要在加热的条件下 (50 °C) 进行 2 h，直到茈萘酐全部溶解为止，这时酸酐会被打开生成相应的羧酸盐 (PTCTK)，溶液呈桔黄色，将溶液冷到室温待用。将 230.0 mg DHAB (含两条 16 个碳链的阳离子表面活性剂, 0.4 mmol) 溶解在 20 mL 蒸馏水中，加热 (70 °C) 溶解后，冷却到室温待用。室温搅拌下将 PTCTK 的水溶液缓慢滴加到 DHAB 溶液中 (3 滴/min)，马上产生黄色的沉淀，滴加完后继续搅拌 3 h 静置过夜。真空抽滤以分离得到的沉淀，然后用蒸馏水洗涤数次以除去未反应的无机盐和表面活性剂。将得到的复合物室温下真空干燥 24 h，最后得到黄色粉末状的产物，

称重 0.2354 g, 产率: 98.08%。

2.4 PTCT-DOAB 的凝胶行为

取少量 PTCT-DOAB (10 mg) 加入少量甲苯溶液 (1 mL) 中, 加热到 50 °C 溶解, 溶液呈黄棕色 (图 2-2a)。迅速将该溶液放入 -18 °C 的环境下静置, 10 min 后, 该体系形成一种桔黄色的不透明凝胶 (图 2-2b), 且该凝胶在紫外灯激发下散发一种黄绿色荧光 (图 2-2c)。

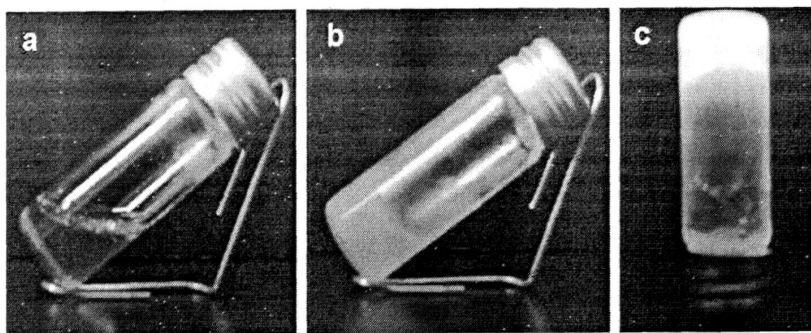


图 2-2 PTCT-DOAB 溶液及凝胶照片

- (a) PTCT-DOAB 的甲苯溶液 (10 mg/mL);
 (b) -18 °C 时 PTCT-DOAB 在甲苯中形成的凝胶 (10 mg/mL);
 (c) 该凝胶在紫外灯 (254 nm) 照射下的照片

Fig. 2-2 Photographs of PTCT-DOAB solution and gelation

- (a) The solution of PTCT-DOAB (10 mg/mL) in toluene;
 (b) The gelation of PTCT-DOAB (10 mg/mL) in toluene formed after cooling at -18 °C;
 (c) The PTCT-DOAB (10 mg/mL) gelation in toluene under a UV lamp (254 nm)

2.5 芘衍生物的合成

本文用相同方法合成了两种芘衍生物, 合成路线如图 2-3 所示。

2.5.1 PyATS-DOAB 的合成

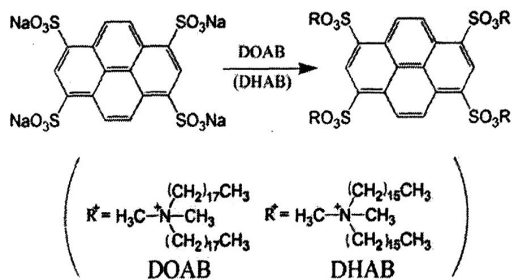


图 2-3 芘衍生物的合成路线图

Fig. 2-3 Synthesis process of pyrene derivative

由于常温下 1, 3, 6, 8-芘四磺酸四钠盐 (1, 3, 6, 8-Pyrenetetrasulfonic acid tetrasodium salt, PyATS) 为水溶性的, 但是 DOAB 水溶性较差, 故选择乙醇/水 (1:1) 的混合溶剂作为整个反应体系的溶剂。称取 72.0 mg (0.1 mmol) 1, 3, 6, 8-芘四磺酸四钠盐溶于 10 mL 乙醇/水 (1:1) 的混合溶剂中, 溶液呈浅棕色。称取 252.4 mg DOAB (含两条 18 个碳链的阳离子表面活性剂, 0.4 mmol) 溶解在 20 mL 乙醇/水 (体积比 1:1) 的混合溶剂中, 加热 (50 °C) 溶解后, 冷却到室温待用。室温搅拌下将 PyATS 的水溶液缓慢滴加到 DOAB 溶液中 (3 滴/min), 马上产生浅绿色的沉淀, 滴加完后继续搅拌 3 h 静置过夜。真空抽滤以分离得到的沉淀, 然后用乙醇/水 (1:1) 混合溶液洗涤数次以除去未反应的无机盐和表面活性剂。将得到的复合物室温下真空干燥 24 h, 最后得到浅绿色粉末状的产物, 称重 0.2661 g, 产率: 97.90%。

2.5.2 PyATS-DHAB 的合成

称取 72.0 mg (0.1 mmol) 1, 3, 6, 8-芘四磺酸四钠盐溶于 10 mL 乙醇/水 (1:1) 的混合溶剂中, 溶液呈浅棕色。将 230.0 mg DHAB (含两条 16 个碳链的阳离子表面活性剂, 0.4 mmol) 溶解在 20 mL 蒸馏水中, 加热 (70 °C) 溶解后, 冷却到室温待用。室温搅拌下将 PyATS 的水溶液缓慢滴加到 DHAB 溶液中 (3 滴/min), 马上产生浅绿色的沉淀, 滴加完后继续搅拌 3 h 后静置过夜。真空抽滤以分离得到的沉淀, 然后用蒸馏水洗涤数次以除去未反应的无机盐和表面活性剂。将得到的复合物室温下真空干燥 24 h, 最后得到浅绿色粉末状的产物, 称重 0.2113 g, 产率: 95.44%。

2.6 PyATS -DOAB 的凝胶行为

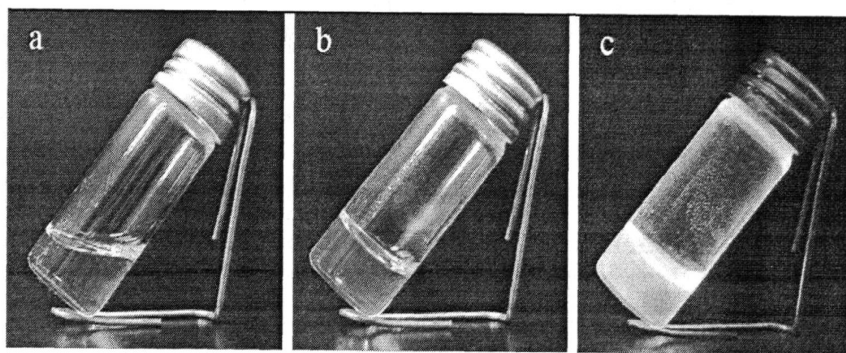


图 2-4 PTCT-DOAB 溶液及凝胶照片

(a) PyATS-DOAB 的甲苯溶液 (10 mg/mL);

(b) -18 °C 时 PyATS-DOAB 在甲苯中形成的凝胶 (10 mg/mL);

(c) 该凝胶在紫外灯 (254 nm) 照射下的照片

Fig. 2-4 Photographs of PyATS-DOAB solution and gelation

(a) The solution of PyATS-DOAB (10 mg/mL) in toluene;

(b) The gelation of PyATS-DOAB (10 mg/mL) in toluene formed after cooling at -18 °C;

(c) The PyATS-DOAB (10 mg/mL) gelation in toluene under a UV lamp (254 nm)

取少量 PyATS-DOAB (10 mg) 加入少量甲苯溶液 (1 mL) 中, 加热到 50 °C 溶解, 溶液呈浅蓝色 (图 2-4a)。迅速将该溶液放入 -18 °C 的环境下存放, 10 min 后, 该体系形成一种浅蓝色的半透明凝胶 (图 2-4b), 且该凝胶在紫外灯照射下散发一种明亮的蓝色荧光 (图 2-4c)。

3 结果与讨论

3.1 萘衍生物的特征

3.1.1 PTCT-DOAB 的特征

红外光谱法广泛用于有机化合物的定性鉴定和结构分析,其最重要的应用中红外区有机化合物的结构鉴定。对于已知样品,通过与标准谱图比较,可以确定化合物的结构;对于未知样品,通过官能团、顺反异构、取代基位置、氢键结合以及络合物的形成等结构信息可以推测化合物的结构。现代傅立叶变换技术应用于近红外仪器上是近红外仪器技术发展的一次飞跃,近红外分析技术的应用已从最早的农业、食品品质分析逐步向石油化工、制药、高分子、烟草、微生物发酵、纺织等行业的质量控制、品质保证和在线分析方面拓展,逐步成为这些领域的主要质量控制手段。

从 PTCT-DOAB 的红外光谱中(图 3-1)可以清晰看到,在 2850 cm^{-1} 及 2918 cm^{-1} 处有两个强而尖的吸收峰,为饱和碳氢的对称和不对称伸缩振动峰,这和表面活性剂 DOAB 的谱图相吻合。同样,在 PTCT-DOAB 的谱图中还看到了 1469 cm^{-1} 亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动,这也和表面活性剂 DOAB 的谱图吻合, 1566 cm^{-1} 处的吸收峰是萘环上的羧基的吸收峰,在 1600 cm^{-1} 附近的 2~3 个峰,是萘环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动,这些峰在萘酐的红外图谱中都有对应的峰值。PTCT-DOAB 合成成功的最直接证据是 3024 cm^{-1} 左右的 N^+-O 离子键的伸缩振动峰。

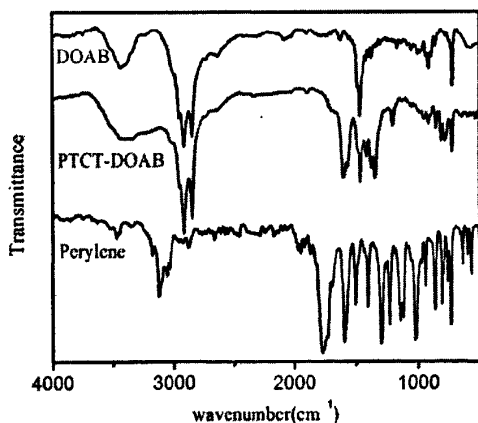


图 3-1 DOAB、PTCT-DOAB 和 Perylene 的红外光谱

Fig. 3-1 FTIR spectra of DOAB, PTCT-DOAB and Perylene

核磁共振的方法与技术作为分析物质的手段,由于其可深入物质内部而不破坏样品,并具有迅速、准确、分辨率高等优点而得以迅速发展和广泛应用,已经从物理学渗透到化学、生物、地质、医疗以及材料等学科,在科研和生产中发挥了巨大作用。

核磁共振适合于液体、固体。如今的高分辨技术,还将核磁用于了半固体及微量

样品的研究。核磁谱图已经从过去的一维谱图(1D)发展到如今的二维(2D)、三维(3D)甚至四维(4D)谱图。本研究选择一维 ^1H 核磁共振波谱(NMR)作为表征手段。

从PTCT-DOAB的核磁谱图(图3-2)中可以看出,衍生物中的每个H都有相对应的归属,同时对a处及e处的峰积分后对比得出,两个峰的面积之比为1:6,通过计算两个位置的氢的个数可以发现,衍生物中花环与表面活性剂的摩尔比为1:4,这也证明了我们所合成的化合物的结构。

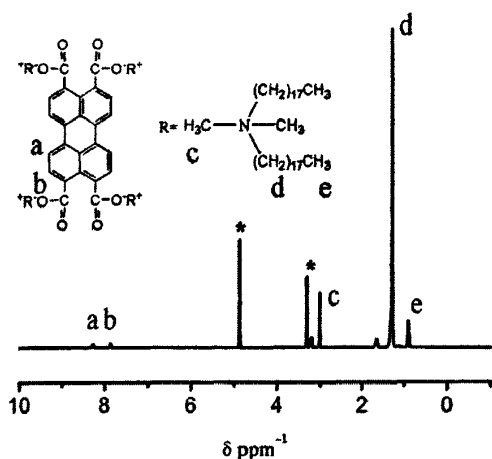


图 3-2 PTCT-DOAB 的核磁谱图

Fig. 3-2 ^1H NMR spectra of PTCT-DOAB

通过红外与核磁的数据可以证明成功合成了目标产物—PTCT-DOAB。

3.1.2 PTCT-DHAB 的表征

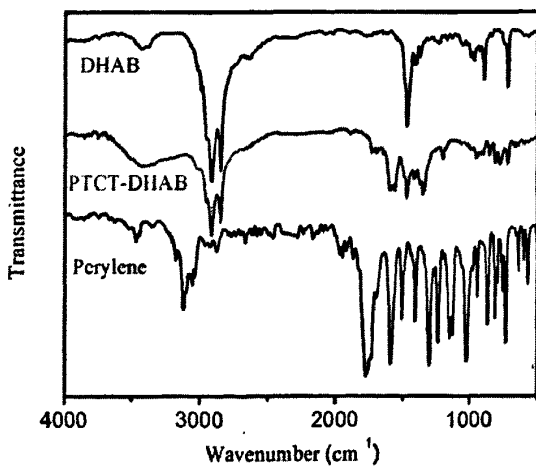


图 3-3 DHAB、PTCT-DHAB 和 Perylene 的红外光谱

Fig. 3-3 FTIR spectra of DHAB, PTCT-DHAB and Perylene

从 PTCT-DHAB 的红外光谱中 (图 3-3) 可以清晰看到, 其特征峰的数值与 PTCT-DOAB 类似, 在这里不加赘述。

从 PTCT-DHAB 的核磁谱图 (图 3-4) 中可以看出, 衍生物中的每个 H 都有相对应的归属, 同时对 a 处及 e 处的峰积分后对比得出, 两个峰的面积之比为 1: 6, 通过计算两个位置的氢的个数可以发现, 衍生物中萘环与表面活性剂的摩尔比为 1: 4, 这也证明了我们所合成的化合物的结构。

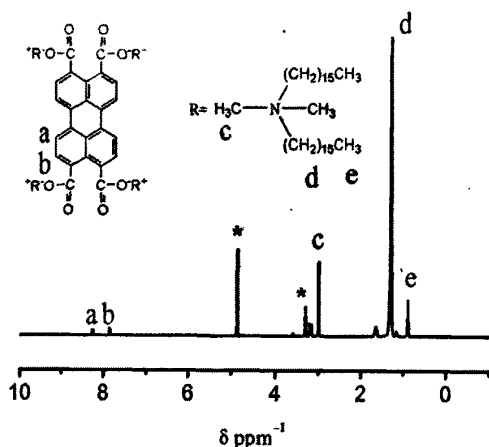


图 3-4 PTCT-DHAB 的核磁谱图

Fig. 3-4 ^1H NMR spectra of PTCT-DHAB

通过红外与核磁的数据可以证明成功合成了目标产物—PTCT-DHAB。

3.2 萘衍生物的凝胶行为

研究发现, 合成的两种萘衍生物, PTCT-DOAB 和 PTCT-DHAB 具有相似的溶解性: 常温下都易溶于甲醇、乙醇、二氯甲烷、氯仿; 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时易溶于甲苯和 N,N-二甲基甲酰胺; 在正己烷、乙醚、四氢呋喃和乙酸乙酯中溶解性较小; 不溶于水和丙酮。两种衍生物的溶解性质是与其结构密不可分的: 较长的烷基链增强了衍生物分子与非极性溶剂的亲合力, 因此它们可以溶解在某些极性不大的溶剂中, 例如氯仿和甲苯; 萘环与烷基链之间的离子键的存在增加了衍生物与极性溶剂的相互作用, 因此它们可以溶解在某些极性溶剂中, 例如甲醇和乙醇。了解两种衍生物的溶解性为之后对衍生物凝胶行为的研究提供了依据。

通过对形成凝胶条件的研究可以发现, 只有当凝胶剂分子与溶剂之间存在强烈相互作用力时, 凝胶剂分子才能通过网状结构将溶剂束缚起来, 形成宏观上的胶状体, 所以选择适合的溶剂非常重要。溶解性研究中可以发现, 合成的萘衍生物具有萘环和烷基链两部分结构, 其中烷基链可以与非极性溶剂相互作用, 故选择非极性溶剂来作为主要研究对象。这样选择的优势是: 萘环可以通过 π - π 相互作用形成稳定的一维结构, 而烷基链与溶剂也存在相互作用力, 这为凝胶的形成提供了理论上的可能。

实验发现, 化合物 PTCT-DOAB 的甲苯溶液在自然冷却的过程中, 会有一些冻胶状的物质生成。在对两种衍生物的凝胶行为的系统研究中发现: 化合物 PTCT-DOAB 的低浓度甲苯溶液在低温下可以形成一种不透明的凝胶, 随着浓度的增加, 其形成凝胶的最低温度也不断上升; 与此不同的是, 化合物 PTCT-DHAB 的甲苯溶液在任何条件下都不能形成凝胶, 主要原因是该化合物烷基链相对较短, 从而限制了其与甲苯溶剂间的相互作用, 再加之萘环本身在甲苯中溶解性不好, 导致 PTCT-DHAB 在甲苯中的溶解度相对较小, 进而不能形成凝胶结构。因此本文着重研究化合物 PTCT-DOAB 的凝胶行为。

3.2.1 PTCT-DOAB 的凝胶行为

溶胶-凝胶转变温度 (T_{gel}) 是研究凝胶行为的重要参数, 即浓度一定时, 当温度高于 T_{gel} 时, 体系不能形成稳定的凝胶, 而当温度低于 T_{gel} 时, 体系可以形成稳定的凝胶。临界凝胶浓度 (c_{mgc}) 也是研究凝胶行为的一个重要参数, 即在温度一定时, 体系在 c_{mgc} 以下呈液态, 在 c_{mgc} 以上呈凝胶态。本实验主要通过“倒瓶实验”来初步测定该数值。如图 3-5 所示, 研究了不同浓度的 PTCT-DOAB 甲苯溶液在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时形成凝胶的情况, 发现当溶液浓度为 1 mg/mL 时, 体系不能形成凝胶, 取而代之的是一些黄色的絮状沉淀。当溶液浓度为 2 mg/mL 时, 体系开始形成凝胶, 并且随着浓度的不断增加, 凝胶透明度不断下降, 颜色由黄绿色逐渐转变为桔黄色。因此, 可以确定 PTCT-DOAB 甲苯溶液在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下形成凝胶的临界凝胶浓度 (c_{mgc}) 为 2 mg/mL 。通过相同的方法我们研究了不同温度下 PTCT-DOAB 在甲苯中的凝胶行为, 选择 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 研究 PTCT-DOAB 甲苯溶液的溶胶-凝胶转变温度 (T_{gel}), 得到 PTCT-DOAB 在甲苯中的溶液-凝胶转变的浓度/温度关系曲线 (如图 3-6)。

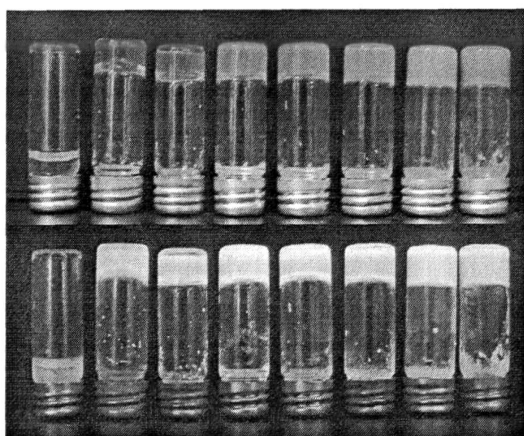


图 3-5 不同浓度的 PTCT-DOAB 甲苯凝胶的照片

注: 从左到右浓度依次为 $1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10, 20$ 和 50 mg/mL

Fig. 3-5 Photographs of PTCT-DOAB gelation in different concentration

Legend: the concentration is $1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10, 20$ and 50 mg/mL in toluene from left to right

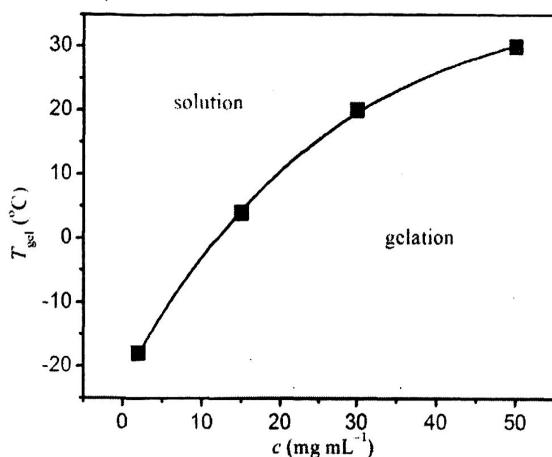


图 3-6 PTCT-DOAB 甲苯中的浓度-温度关系曲线

Fig. 3-6 The relationship between T_{gel} and the PTCT-DOAB concentration in toluene

3.2.2 PTCT-DOAB 凝胶的透射电镜 (TEM) 测试

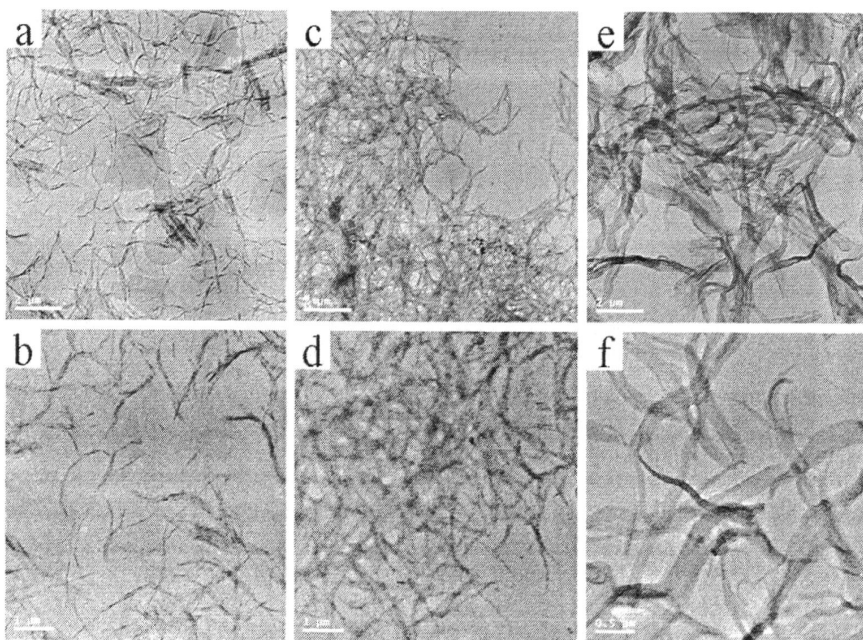


图 3-7 PTCT-DOAB 凝胶的透射电镜照片

(a) (b) 为 2 mg/mL 的凝胶样品;

(c) (d) 为 3 mg/mL 的凝胶样品;

(e) (f) 为 10 mg/mL 的凝胶样品

Fig. 3-7 TEM images of the gelation of PTCT-DOAB with different concentration

(a), (b) 2 mg/mL; (c), (d) 3 mg/mL; (e), (f) 2 mg/mL

透射电镜(TEM)是一种研究凝胶的超分子结构的有效方法。图 3-7 为 PTCT-DOAB

在甲苯中形成的凝胶的透射电镜照片,由图可见,在低浓度(2 mg/mL)时,PTCT-DOAB的凝胶结构较小,呈一种弯曲的针状纤维结构,并且纤维之间的缠结比较少;当浓度稍有增加(3 mg/mL)时,这种纤维结构逐渐增长,形成一种刚性较强的纤维,纤维之间的相互缠结也逐渐增多;当浓度达到一定高度(10 mg/mL)时,体系呈现出一种柔顺的带状纤维聚集体,并且纤维之间的缠结点更多,带状纤维的宽度更大(达到200 nm以上)。

3.2.3 PTCT-DOAB 凝胶的 X 射线衍射 (XRD) 测试

图 3-7 为 PTCT-DOAB 在甲苯中形成的凝胶的 X 射线衍射图,其中横坐标为扫描角度,纵坐标为扫描强度。从图中可以看到一组衍射峰,对应的 d 值分别为 3.18 nm、1.54 nm 和 1.02 nm,三者之间的比值接近于 1:1/2:1/3,根据 Christian Burger 对于 X 射线规律的总结^[58](图 3-8)可以看出,该凝胶是一种典型的层状排列结构,而这种层状结构的层间距为 3.18 nm。在小角区域还发现一个弱峰,其峰值对应的周期长度为 3.77 nm,这是一种不同于凝胶结构的结晶结构,此结构将在后续部分详细讨论。观察 PTCT-DOAB 凝胶的 X 射线衍射图可以发现在广角区域(0.40~0.50 nm)存在一个较大范围的宽峰,而在宽峰的中心处出现一个强度较大的尖峰,其对应的周期结构为 0.41 nm,根据之前报道的文献^[67, 77, 78, 79]可以把此处的宽峰归结为烷基链的扭曲与缠结,而 0.41 nm 对应的尖峰可以归结为花环间的 $\pi\pi$ 堆积^[67, 78, 80],每两个花环间的距离为 0.41 nm。

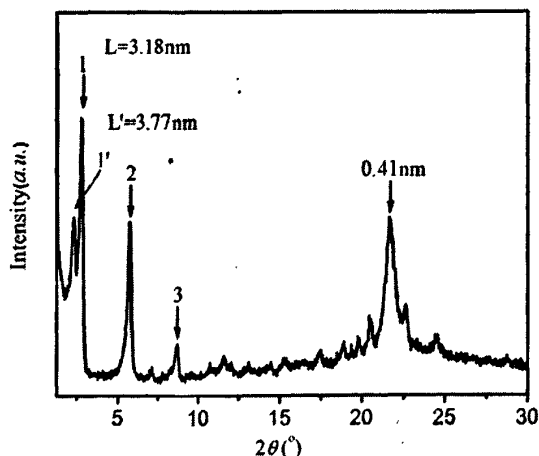


图 3-7 PTCT-DOAB 凝胶的 X 射线衍射图

Fig.3-7 X-ray diffraction pattern of PTCT-DOAB gelation

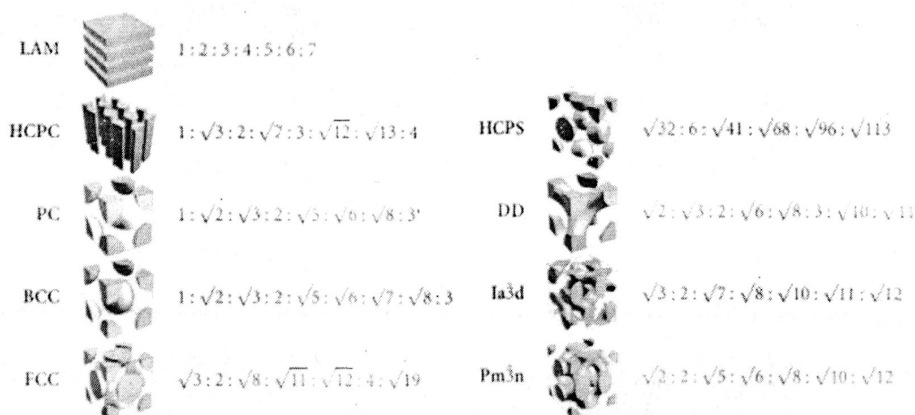


图 3-8 典型的纳米结构及其散射峰的位置比

Fig. 3-8 Typical nanostructures and their scattering peak position ratios

3.2.4 PTCT-DOAB 凝胶的小角 X 射线散射 (SAXS) 测试

图 3-9 为 PTCT-DOAB 在甲苯中形成的凝胶小角 X 射线散射图, 其中横坐标为散射矢量, 通过公式 $d=2\pi/q$ 可以计算出每个峰值对应的长度值, 其中最强峰对应的长度值为 3.06 nm, 且这三个峰的散射矢比值为 1:1/2:1/3, 证明该凝胶是一种层状结构, 且其层间距为 3.06 nm。可以发现, PTCT-DOAB 凝胶的 SAXS 与 XRD 数据是相匹配的, 都证明了 PTCT-DOAB 凝胶是一种层状结构, 且其层间距在 3.10~3.20nm 左右。

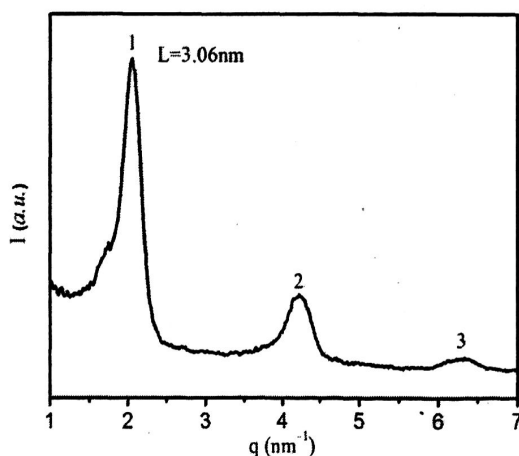


图 3-9 PTCT-DOAB 凝胶的小角 X 射线散射图

Fig. 3-9 Small-angle X-ray scattering (SAXS) pattern of PTCT-DOAB gelation

3.2.5 PTCT-DOAB 的凝胶机理及模型研究

由于 PTCT-DOAB 凝胶的 XRD 数据中出现两种衍射峰, 若要研究 PTCT-DOAB 凝胶的机理, 首先要了解初合成的 PTCT-DOAB 粉末的结构, 因此选取少量初合成的

PTCT-DOAB 粉末进行 X 射线衍射测试, 图 3-10 为初合成的 PTCT-DOAB 的 X 射线衍射图, 出现了两种衍射峰, 峰值对应的 d 值分别为 3.80 nm、1.89 nm、1.24 nm 和 0.92 nm, 以及 4.22 nm、2.07 nm、1.37 nm 和 1.00 nm, 其比值均为 1:1/2:1/3:1/4, 所以该粉末是两种不同的层状结构, 其层间距分别为 3.80 nm 和 4.22 nm。在广角区域存在若干信号较弱的尖峰, 并未像其凝胶样品一样出现一个宽峰, 表明此样品中的烷基链在分子层面上应该是一种较为伸展的结晶状态。

通过对 PTCT-DOAB 凝胶与粉末的 XRD 图对比可以发现, 在 PTCT-DOAB 形成凝胶后, 其层间距明显变小, 这是因为在凝胶样品中, 烷基链是一种相互缠结和扭曲的构象, 而在粉末样品中, 烷基链是一种较为伸展的构象。这也可以从凝胶的形成过程中来理解: 溶液在冷却过程中首先出现晶核, 随着时间的变化这种晶核(一级结构)不断增长, PTCT-DOAB 的花环间的 π - π 相互作用促使分子按一维方向来排列形成一种纤维状聚集体(二级结构), 而烷基链之间的范德华力促使这种结构进一步稳定, 这些纤维状聚集体相互缠结为网状结构(三级结构)。由于实验过程中的冷却温度较低($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$), 而 PTCT-DOAB 的甲苯溶液在此温度下形成凝胶的时间很短, 因此烷基链是一种无规的缠结和扭曲构象, 与此对应的是初合成的 PTCT-DOAB 粉末是一种晶体结构, 其结晶过程缓慢, 因此烷基链是一种伸展的结构, 这也就解释了凝胶样品中层状结构较小的原因。根据之前的 XRD 以及 SAXS 数据, 可将 3.10~3.20 nm 归结为 PTCT-DOAB 凝胶的层状结构的尺寸, 把 3.70~3.80 nm 以及 4.20 nm 归结为 PTCT-DOAB 结晶的层状结构的尺寸。

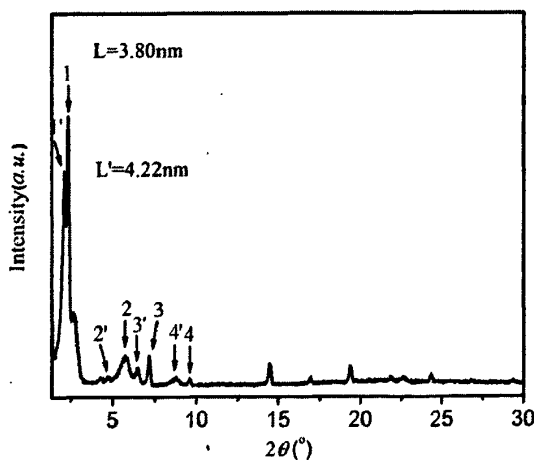


图 3-10 PTCT-DOAB 粉末的 X 射线衍射图

Fig. 3-10 X-ray diffraction pattern of PTCT-DOAB powder

为了证明上述推断, 做了以下两组对比试验: (1) 配制 PTCT-DOAB 的甲苯溶液 (30 mg mL^{-1}) 分别在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下静置 24 h, 取出观察透射电镜并抽干做 XRD 测试; (2) PTCT-DOAB 的甲苯溶液 (5 mg mL^{-1}) 分别在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下静置 24 h,

取出观察透射电镜并抽干做 XRD 测试。

首先讨论对比试验 (1), 如图 3-11 所示, PTCT-DOAB 的甲苯溶液 (30mg/mL) 在 -18°C 时可以形成均一的不透明凝胶, 该凝胶呈黄色, 在紫外灯激发下该凝胶散发一种绿色荧光; PTCT-DOAB 的甲苯溶液 (30mg/mL) 在 25°C 时形成一种不均一的凝胶, 该凝胶呈黄色, 但是在凝胶中分散着肉眼可见的深黄色结晶颗粒, 在紫外灯激发下发现其呈一种绿色荧光性, 但强度较弱, 并且深黄色的结晶颗粒没有任何荧光特性。

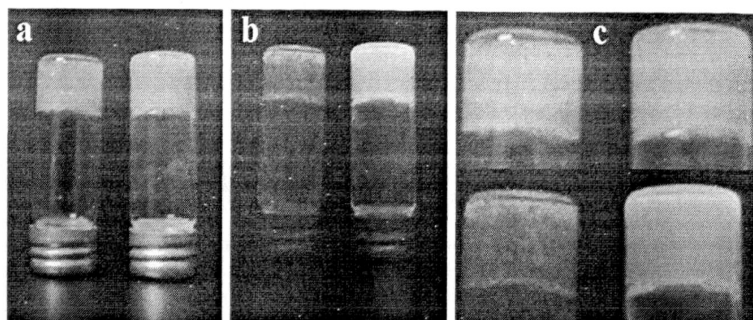


图 3-11 (a) PTCT-DOAB 在甲苯中的凝胶照片 (30 mg/mL)

(a)、(b)和(c)分别为 25°C 和 -18°C 静置 24h 的凝胶照片、荧光行为和局部放大图

(左为 25°C 静置 24h, 右为 -18°C 静置 24h)

Fig. 3-11 Photographs of PTCT-DOAB gelation (30 mg/mL) in toluene

(a),(b) and (c) are PTCT-DOAB gelation, under UV lamp (254 nm) and partly enlargement photographs

(left: formed at 25°C for 24 hours, right: formed at -18°C for 24 hours)

对这种含有结晶颗粒的样品做透射电镜测试, 结果如图 3-12 所示。从透射电镜的照片中可以看出, 该样品中存在两种不同的结构, 一种是柔顺的带状结构, 一种是刚性较强的结晶状结构, 这两种结构的宽度都在 200~300 nm 之间。

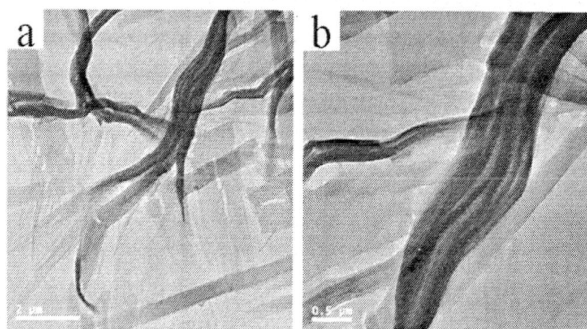


图 3-12 PTCT-DOAB 甲苯溶液 (30 mg/mL) 在 25°C 下形成的凝胶的透射电镜照片

Fig. 3-12 TEM image of PTCT-DOAB gelation in toluene (30 mg/mL) at 25°C

为了更深入地研究两种结构的尺寸, 我们对该样品进行了 X 射线衍射测试, 其结果如图 3-13 所示。从图中可以看出, 该样品中含有两种不同尺寸的结构, 其峰位置对应的 d 值为 3.20 nm、1.56 nm、1.03 nm 和 4.12 nm、2.02 nm、1.35 nm, 其比值均为

1:1/2:1/3, 这说明该样品中含有两种层状结构, 这个结果与透射电镜观察的结果相一致, 其中 3.20 nm 对应的尺寸为凝胶的层状结构, 4.12 nm 对应的尺寸为结晶的层状结构。这也与我们之前推断的 3.10~3.20 nm 左右为 PTCT-DOAB 凝胶的层状结构的尺寸, 3.70~3.80 nm 以及 4.20 nm 左右为 PTCT-DOAB 结晶的层状结构的尺寸相一致。同时在该图中的广角区域也存在一个较宽的峰 (0.40~0.50 nm), 也证明了该样品中存在烷基链的不规整排列。

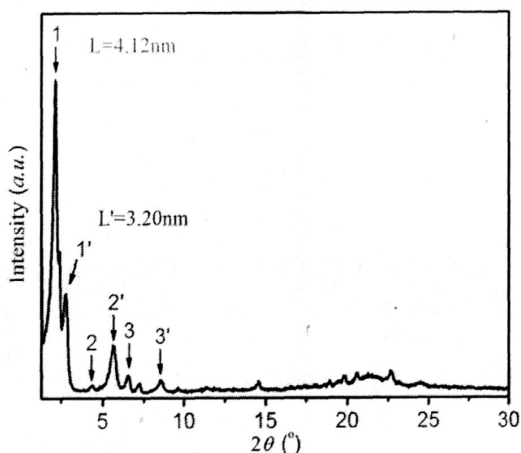


图 3-13 PTCT-DOAB 在甲苯中 (30 mg/mL) 25 °C 下形成的凝胶 X 射线衍射图

Fig. 3-13 X-ray diffraction pattern of PTCT-DOAB gelation (30 mg/mL) which formed in toluene at 25 °C

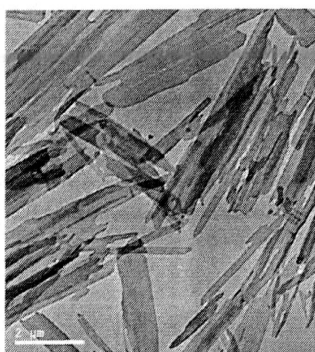


图 3-14 PTCT-DOAB 甲苯溶液 (5 mg/mL) 在 25 °C 下形成的结晶的透射电镜照片

Fig. 3-14 TEM image of PTCT-DOAB crystals in toluene (5 mg/mL) at 25 °C

现讨论对比试验 (2), PTCT-DOAB 的甲苯溶液 (5mg/mL) 在 -18 °C 的环境下静置 24 h 后可以形成稳定的凝胶, 其透射电镜与 XRD 结果与之前结果一致; PTCT-DOAB 的甲苯溶液 (5mg/mL) 在 25 °C 的环境下静置 24 h 后, 该溶液并未形成凝胶, 而是在瓶底出现一种黄色絮状沉淀, 将这种絮状沉淀取出抽干做透射电镜测试, 结果如图 3-14 所示。从图中可以看出, 这种结晶呈一种较宽的长片状, 宽度在

200 nm 到 800 nm 不等。

将这种结晶取出抽干后做 X 射线衍射测试，其结果如图 3-15 所示。从图中可以看出，该样品中也存在两种不同尺寸的结构，其峰位置对应的 d 值为 4.55 nm、2.26 nm 和 1.50 nm 以及 3.68 nm 和 1.23 nm，其比值分别为 1:1/2:1/3 和 1:1/3，这说明该样品中含有两种层状结构，而这两种层状结构的层间距分别为 4.55 nm 和 3.68 nm。与之前我们推测的凝胶结构和结晶结构的尺寸相比较，可以发现此样品中没有凝胶尺寸的结构，只含有结晶部分，甚至这种结晶的层状结构更大。

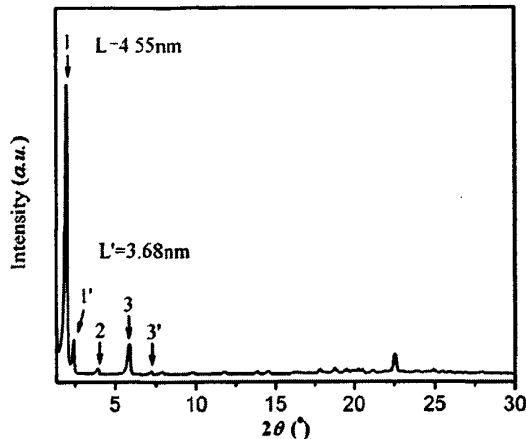


图 3-15 PTCT-DOAB 甲苯溶液 (5 mg/mL) 25 °C 下形成的结晶的 X 射线衍射图

Fig. 3-15 X-ray diffraction pattern of PTCT-DOAB crystals (5 mg/mL) which formed in toluene at 25 °C

通过以上两组实验，对 PTCT-DOAB 在甲苯中形成凝胶结构和结晶结构进行了更深入的研究，发现 PTCT-DOAB 在甲苯中是一种凝胶与结晶相竞争的过程：随着温度的降低，晶核快速生成，花环间的 π - π 相互作用促使分子按一维方向来排列，如果温度较低（如 -18 °C），烷基链会迅速发生缠绕和交结，晶核来不及生长为较大尺寸的结晶即形成凝胶结构；如果温度较高（如 25 °C），结晶过程缓慢，烷基链则会以一种较为舒展的方式排列，因此其层状结构的尺寸也会相对较大。在图 3-7 中可以看到两组峰的存在，这也是凝胶与结晶相竞争的结果，但是其中凝胶部分的比重相对较大；图 3-13 中也含有两组峰，分别对应着凝胶和结晶结构，这与图 3-12 的透射电镜结果相一致；图 3-15 结果虽然有两组峰，但是这两组峰是两种不同的结晶尺寸，随着结晶时间的增长，烷基链呈现更为舒展的状态，所以其结晶聚集体的层状结构尺度也相对较大。基于以上实验结果，我们将图 3-6 进一步修改（图 3-16），增加一个阴影区域，在该区域中既含有凝胶的结构也含有结晶的结构，也就是说 PTCT-DOAB 在甲苯中聚集体的形成是凝胶与结晶相竞争的过程，在阴影区域中，这种竞争更为激烈，从而导致其结构的多样化，具体体现在 XRD 的结果上。

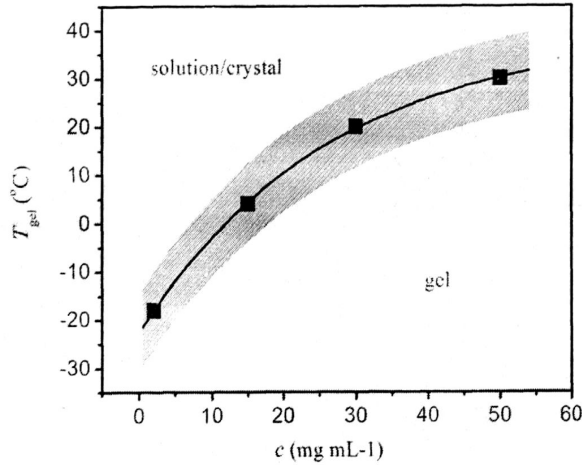


图 3-16 PTCT-DOAB 甲苯中的浓度-温度关系曲线

注：阴影区域是结晶与凝胶两相共存的区域

Fig. 3-16 The relationship between T_{gel} and the PTCT-DOAB concentration in toluene

Legend: The shadowed area is biphasic region in which faceted crystals and microstructure are co-generated

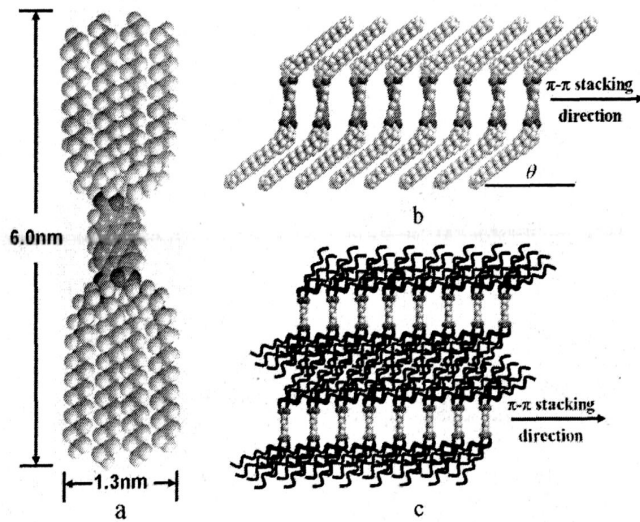


图 3-17 PTCT-DOAB 凝胶与结晶结构示意图

(a) PTCT-DOAB 分子；(b) PTCT-DOAB 在甲苯中形成的结晶结构；

(c) PTCT-DOAB 在甲苯中形成的凝胶结构

Fig. 3-17 Schematic illustration of the gelation and crystals structures of PTCT-DOAB

(a) PTCT-DOAB molecule; (b) The molecule arrangement of PTCT-DOAB PTCT-DOAB crystals

formed in toluene; (c) The molecule arrangement of PTCT-DOAB gelation formed in toluene

为了更形象地解释凝胶与结晶结构的区别，给出图 3-17 所示的模型。从图 3-17

看出, PTCT-DOAB 分子长为 6.0 nm, 宽为 1.3 nm, 而 XRD 得到的结果均小于分子的长度值, 由于花环间存在 π - π 相互作用, 分子应该在一维方向上采取一种倾斜排列, 而凝胶结构与结晶结构的区别是烷基链的排列情况, 如前文所述, 在凝胶结构中, 烷基链以一种相互缠绕的构象存在 (图 3-17c); 在结晶结构中, 烷基链以一种较为伸展构象存在 (图 3-17b)。

3.3 苜衍生物的光谱性质

通过前文的研究我们发现, PTCT-DOAB 可以在甲苯中形成凝胶结构, 而 PTCT-DHAB 在甲苯中并不能形成凝胶结构, 主要研究 PTCT-DOAB 的光谱性质。

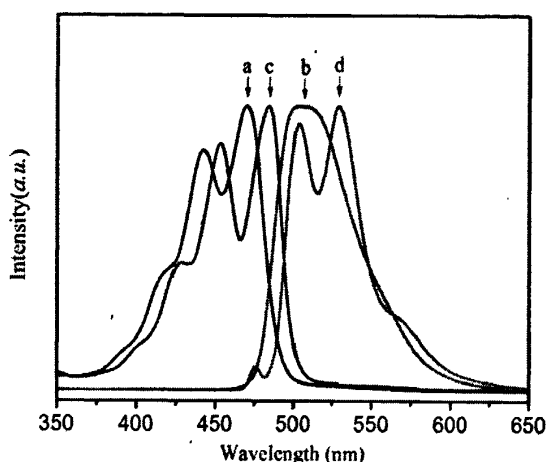


图 3-18 PTCT-DOAB 在 20 °C 下的测得的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

- 注: (1) (a) 和(b)溶剂为乙醇; (c) 和(d)溶剂为甲苯。
 (2) (a) 和(c)为紫外-可见吸收光谱, (b) 和 (d) 为荧光光谱。
 (3) 所有溶液的浓度均为 1.0×10^{-5} mmol/L

Fig. 3-18 UV/Vis and fluorescence spectra of PTCT-DOAB at 20 °C

- Legend: (1) (a) and (b) are in ethanol; (c) and (d) are in toluene
 (2) (a) and (c) are UV/Vis spectra; (b) and (d) are fluorescence spectra
 (3) All of these solution concentration is 1.0×10^{-5} mmol/L

由于 PTCT-DOAB 在极性溶剂和非极性溶剂中都有一定的溶解性, 选择乙醇和甲苯作为溶剂来研究其光谱性质。图 3-18 为 PTCT-DOAB 在乙醇和甲苯中的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱归一化后的谱图。其中曲线 a 为 PTCT-DOAB 在乙醇中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的紫外-可见吸收光谱, 它有两个尖锐的吸收峰, 波长分别是 471 nm 和 443 nm, 还有两个较弱的肩膀峰, 波长大约在 419 nm 和 395 nm, 分别对应于 0-0, 0-1, 0-2 和 0-3 电子跃迁 (各个峰以 0-0 作基准进行归一化)。曲线 b 为 PTCT-DOAB 在乙醇中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的荧光光谱, 与其紫外-可见光谱呈镜像对称关系,

在 504 nm 和 509 nm 出现两个峰, 这些可以归属为其单分子发射光谱。在乙醇溶液中它们即使在日光照射下都能发出明亮的绿色荧光。曲线 c 为 PTCT-DOAB 在甲苯中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的紫外-可见吸收光谱, 它有两个尖锐的吸收峰, 波长分别是 484 nm 和 453 nm, 还有两个较弱的肩膀峰, 波长大约在 429 nm 和 403 nm, 分别对应于 0-0, 0-1, 0-2 和 0-3 电子跃迁 (各个峰以 0-0 作基准进行归一化)。曲线 d 为 PTCT-DOAB 在甲苯中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的荧光光谱, 与其紫外-可见光谱呈镜像对称关系, 在 529 nm 和 504 nm 出现两个尖锐的峰, 在 566 nm 处出现一个肩膀峰, 这些可以归属为其单分子发射光谱, 需要指出的是 476 nm 处为甲苯溶剂的峰。值得注意的是 PTCT-DOAB 在甲苯溶液中其荧光性不强, 但是在其凝胶结构形成后荧光性较强。

3.4 茚衍生物的特征

3.4.1 PyATS-DOAB 的特征

从红外谱图 (图 3-19) 中我们可以清楚地看到, 在 $2850\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ 有强而尖的吸收峰, 为饱和碳氢的对称和不对称伸缩振动, 这和表面活性剂的谱图相吻合。同样, 在 PyATS-DOAB 的谱图中我们还看到了 1460 cm^{-1} 亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动, 这也和表面活性剂的谱图吻合, $1027\sim 1032\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是磺酸基团的对称伸缩振动吸收峰。由于 $\text{S}=\text{O}$ 反对称伸缩振动的影响, 茚环 $\text{C}-\text{H}$ 在 1145 与 1194 cm^{-1} 处的吸收峰增强, 并随着磺化度的增加而变成一个宽的强吸收谱带。 1125 cm^{-1} 附近的吸收峰是由于磺酸的 $\text{S}=\text{O}$ 反对称伸缩振动而产生的。同时, 在 1600 cm^{-1} 附近的 2~3 个峰是茚环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动。PyATS-DOAB 合成的最直接证据是 3027 cm^{-1} 左右的 N^+-O^- 离子键的伸缩振动峰。

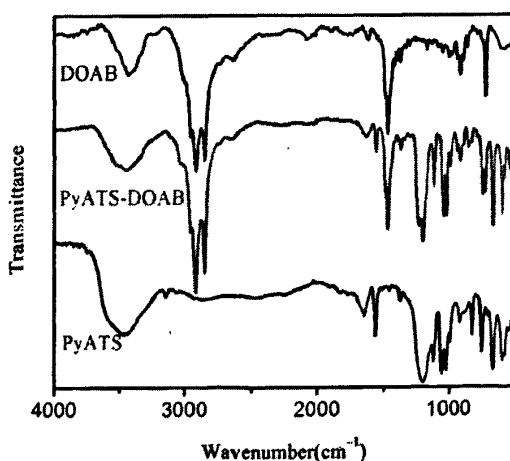


图 3-19 DOAB、PyATS-DOAB 和 PyATS 的红外光谱

Fig. 3-19 FTIR spectra of DOAB, PyATS-DOAB and PyATS

从 PyATS-DOAB 的核磁谱图 (图 3-20) 中可以看出, 衍生物中的每个 H 都有相

对应的归属,同时对 a 处及 d 处的峰积分后对比得出,两个峰的面积之比为 1:6,通过计算两个位置的氢的个数可以发现,衍生物中萘环与表面活性剂的个数比为 1:4,这也证明了我们所合成的化合物的结构。

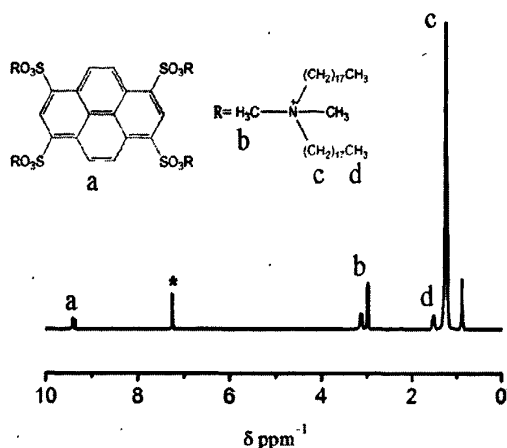


图 3-20 PyATS-DOAB 的核磁谱图

Fig. 3-20 ^1H NMR spectra of PyATS-DOAB

通过红外与核磁的数据我们可以证明成功合成了目标产物—PyATS-DOAB。

3.4.2 PyATS-DHAB 的表征

从 PyATS-DHAB 的红外光谱中(图 3-21)我们可以清晰看到,其特征峰的数值与 PyATS-DHAB 类似,在这里不加赘述。

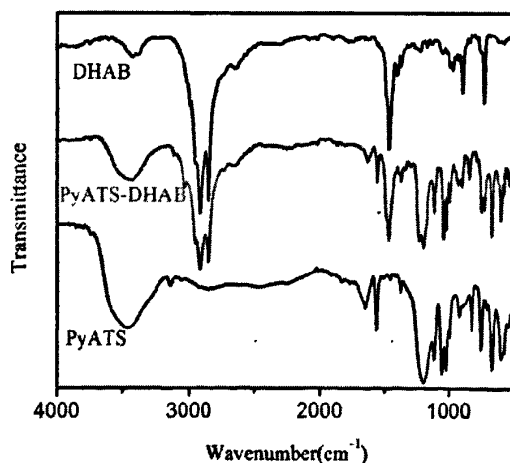


图 3-21 DOAB、PyATS-DHAB 和 PyATS 的红外光谱

Fig. 3-21 FTIR spectra of DHAB, PyATS-DHAB and PyATS

从 PyATS-DHAB 的核磁谱图(图 3-22)中可以看出,衍生物中的每个 H 都有相

对应的归属,同时对 a 处及 d 处的峰积分后对比得出,两个峰的面积之比为 1: 6,通过计算两个位置的氢的个数可以发现,衍生物中萘环与表面活性剂的个数比为 1: 4,这也证明了我们所合成的化合物的结构。

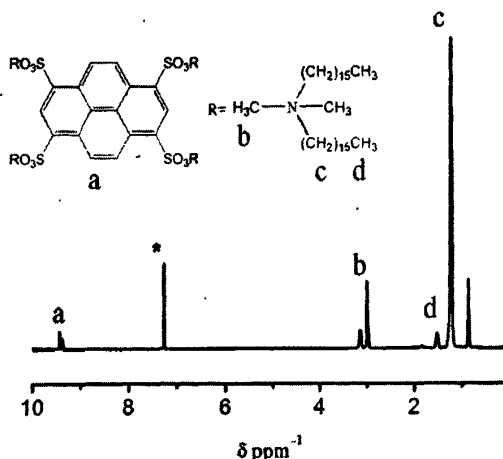


图 3-22 PyATS-DHAB 的核磁谱图

Fig. 3-22 ^1H NMR spectra of PyATS-DHAB

通过红外与核磁的数据我们可以证明成功合成了目标产物—PyATS-DHAB。

3.5 萘衍生物的凝胶行为

我们合成了两种萘衍生物: PyATS-DOAB 和 PyATS-DHAB, 研究发现, 这两种衍生物与两种萘衍生物具有相似的溶解性: 常温下都易溶于甲醇、乙醇、二氯甲烷、氯仿; 在 50 °C 时易溶于甲苯和 N, N-二甲基甲酰胺; 在正己烷、乙醚、四氢呋喃和乙酸乙酯中溶解性较小; 不溶于水和丙酮, 其溶解机理类似于萘衍生物, 这里不加赘述。

根据之前对萘衍生物的凝胶行为的研究, 为了更好地对比实验以及之后的混合实验, 我们仍旧选取甲苯作为研究萘衍生物凝胶行为的溶剂, 在对两种萘衍生物的凝胶行为的系统研究中我们发现: 化合物 PyATS-DOAB 的低浓度甲苯溶液在低温下可以形成一种不透明的凝胶, 随着浓度的增加, 其形成凝胶的最低温度也不断上升; 化合物 PyATS-DHAB 的甲苯溶液在极高的浓度下 (在 -18 °C 时的 c_{mgc} 为 30 mg/mL) 才能形成凝胶。考虑到之后的萘、萘混合凝胶研究时必须选用同样链长的表面活性剂才有意义, 所以我们这里仅对 PyATS-DOAB 的凝胶行为进行初步探讨。

3.5.1 PyATS-DOAB 的凝胶行为

与 PTCT-DOAB 类似, 我们研究了 PyATS-DOAB 的凝胶行为, 实验发现: PyATS-DOAB 的甲苯溶液在 -18 °C 下 c_{mgc} (临界凝胶浓度) 为 10 mg/mL, 如图 3-23 所示, 研究了不同浓度的 PyATS-DOAB 甲苯溶液在相同温度下 (-18 °C) 时形成凝胶的情况, 可以看出, 随着浓度的增加, 其透明度不断降低。通过相同的方法研究了不同温度下 PyATS-DOAB 在甲苯中的凝胶行为, 根据实验条件, 选择 -18 °C、4 °C、20

℃以及 30 ℃作为研究对象。通过这四组 T_{gel} (溶胶-凝胶转变温度) 及临界凝胶浓度 (c_{mgc})，可以得到一个 PyATS-DOAB 在甲苯中的溶液-凝胶转变的浓度/温度关系曲线 (如图 3-24)。

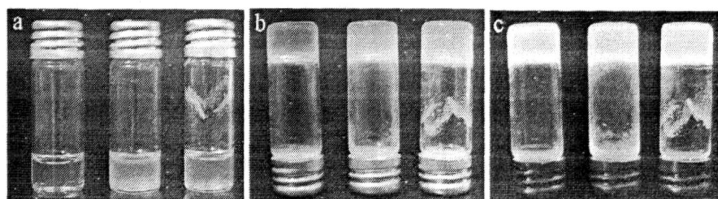


图 3-23 不同浓度的 PyATS-DOAB 甲苯凝胶的照片

(a) 和 (b) 中从左到右浓度依次为 10, 20 和 50 mg/mL,

(c) 为紫外灯照射下的照片

Fig. 3-23 photographs of PyATS-DOAB gelation in toluene

(a) and (b) are in different concentration: 10, 20 and 50 mg/mL from left to right,

(c) Under a UV lamp (254 nm)

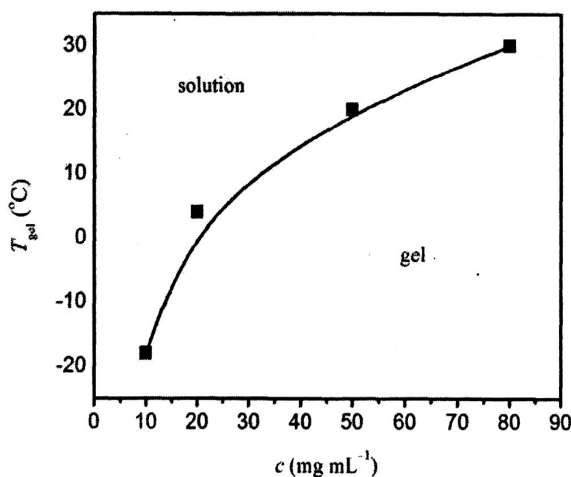


图 3-24 PyATS-DOAB 甲苯中的浓度-温度关系曲线

Fig. 3-24 The relationship between T_{gel} and the PyATS-DOAB concentration in toluene

3.5.2 PyATS-DOAB 凝胶的透射电镜 (TEM) 测试

图 3-7 为 PyATS-DOAB 在甲苯中形成的凝胶的透射电镜照片,从透射电镜的结果可以明显看出, PyATS-DOAB 的凝胶结构短小, 呈一种弯曲的带状纤维结构, 纤维之间的缠结比较多, 但每条纤维的长度较短, 带状纤维的宽度为 200 nm 左右。

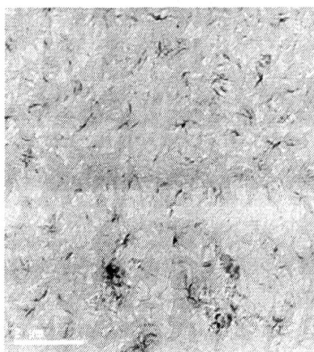


图 3-25 PyATS-DOAB 凝胶的透射电镜照片

Fig. 3-25 TEM images of the gelation of PyATS-DOAB

3.5.3 PyATS-DOAB 凝胶的 X 射线衍射 (XRD) 测试

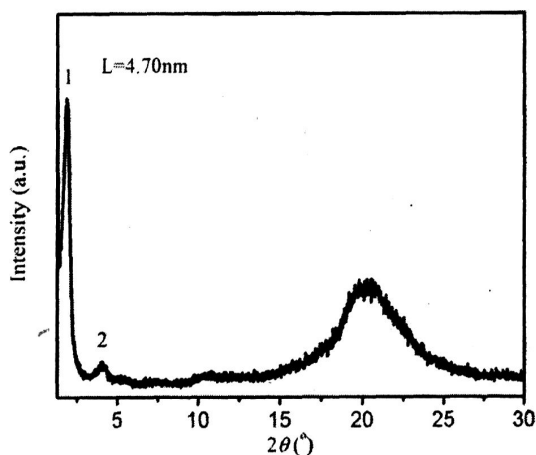


图 3-26 PyATS-DOAB 凝胶的 X 射线衍射图

Fig. 3-26 X-ray diffraction pattern of PyATS -DOAB gelation

图 3-26 为 PyATS-DOAB 在甲苯中形成的凝胶的 X 射线衍射图，其中横坐标为扫描角度，纵坐标为扫描强度。从图中可以看到一组衍射峰，对应的 d 值分别为 4.70 nm 和 2.31 nm，两者的比值接近于 1:1/2，可以推断该凝胶是一种典型的层状排列结构，而这种层状结构的层间距为 4.70 nm。们发现在广角区域存在一个宽峰 (0.40~0.50 nm)，根据之前的分析，这个宽峰对应的结构是烷基链的扭曲与缠结，在这个宽峰的中心位置有一个不明显的尖峰 (0.40 nm)，该尖峰对应的是花环间的 π - π 相互作用。

3.5.4 PyATS-DOAB 凝胶的小角 X 射线散射 (SAXS) 测试

图 3-27 为 PyATS-DOAB 在甲苯中形成的凝胶的小角 X 射线散射图，其中横坐标为散射矢，通过公式 $d=2\pi/q$ 可以计算出每个峰值对应的长度值，其中最强峰对应的长度值为 4.80 nm，且这三个峰的散射矢比值为 1:1/2:1/3，证明该凝胶是一种层状结构，

且其层间距为 4.80 nm。可以发现, PyATS-DOAB 凝胶的 SAXS 与 XRD 数据是相匹配的, 都证明了 PyATS-DOAB 凝胶是一种层状结构, 且其层间距在 4.70~4.80 nm 左右。

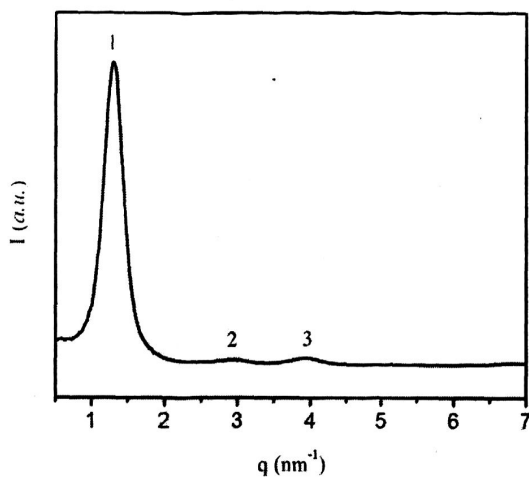


图 3-27 PyATS-DOAB 凝胶的小角 X 射线散射图

Fig. 3-27 Small-angle X-ray scattering (SAXS) pattern of PyATS-DOAB gelation

3.5.5 PyATS-DOAB 凝胶的模型

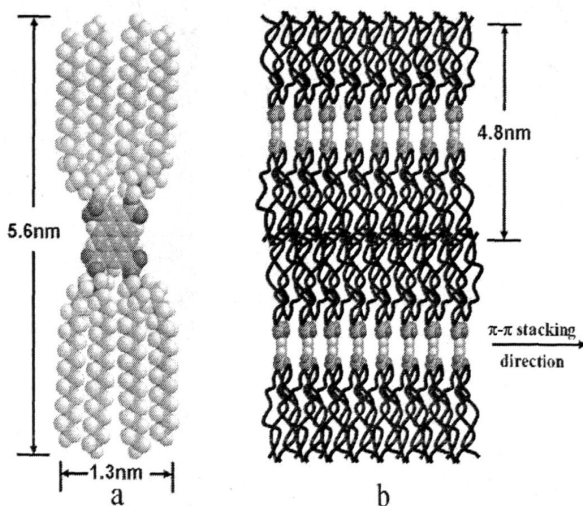


图 3-28 PyATS-DOAB 凝胶与结晶结构示意图

(a) PyATS-DOAB 分子, (b) PyATS-DOAB 在甲苯中形成的凝胶结构

Fig. 3-28 Schematic illustration of the gelation and crystals structures of PTCT-DOAB

(a) PyATS-DOAB molecule; (b) The molecule arrangement of PyATS-DOAB gelation in toluene

从 PyATS-DOAB 的 XRD 与 SAXS 数据可以看出, 与 PTCT-DOAB 在甲苯中形成的凝胶不同, PyATS-DOAB 在甲苯中形成的凝胶结构单一, 是一种周期长度为 4.80 nm

左右的层状结构,为了更形象地解释凝胶与结晶结构的区别,给出以下模型(图 3-28)。

从图 3-28 看出,通过计算机模拟的 PyATS-DOAB 分子长为 5.6 nm,宽为 1.3 nm,而 XRD 以及 SAXS 测得的结果均小于分子的长度值,由于萘环间存在 π - π 相互作用,分子应该沿着一个方向上呈一维排列,在凝胶结构中烷基链以一种相互缠绕构象存在(图 3-28b),烷基链间的范德华力使得这种一维结构更稳定。可以看出,萘衍生物的凝胶行为相与萘衍生物不同,它所形成的结构更单一,故无需做更深入的探讨。

3.6 萘衍生物的光谱性质

通过前文的叙述我们发现 PyATS-DOAB 在甲苯中可以形成结构稳定的凝胶,因此我们主要研究 PyATS-DOAB 的光谱性质。

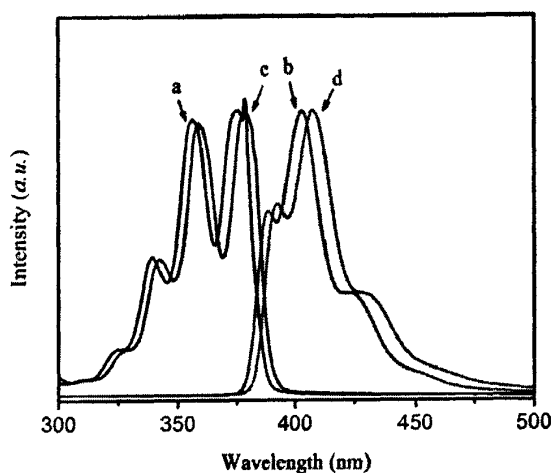


图 3-29 PyATS-DOAB 在 20 °C 下的测得的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

注: (1) (a) 和(b)溶剂为乙醇; (c) 和(d)溶剂为甲苯。

(2) (a) 和(c)为紫外-可见吸收光谱, (b) 和 (d) 为荧光光谱。

(3) 所有溶液的浓度均为 1.0×10^{-5} mmol/L

Fig. 3-18 UV/Vis and fluorescence spectra of PyATS-DOAB at 20 °C

(a) and (b) are in ethanol; (c) and (d) are in toluene

(a) and (c) are UV/Vis spectra; (b) and (d) are fluorescence spectra

All of these solution concentration is 1.0×10^{-5} mmol/L

由于 PyATS-DOAB 在极性溶剂和非极性溶剂中都有一定的溶解性,所以我们选择乙醇和甲苯作为溶剂来研究其光谱性质。图 3-29 为 PyATS-DOAB 在乙醇和甲苯中的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱归一化后的谱图。其中曲线 a 为 PyATS-DOAB 在乙醇中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的紫外-可见吸收光谱,它有两个尖锐的吸收峰,波长分别是 376 nm 和 357 nm,还有两个较弱的肩膀峰,波长大约在 340 nm 和 326 nm。曲线 b 为 PyATS-DOAB 在乙醇中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的荧光光谱,与其紫外-

可见光谱呈镜像对称关系, 在 403 nm 和 388 nm 出现两个峰, 在 429 nm 处出现一个肩膀峰, 这些可以归属于其单分子发射光谱。PyATS-DOAB 的乙醇溶液在紫外灯激发下散发蓝色的荧光。曲线 c 为 PyATS-DOAB 在甲苯中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的紫外-可见吸收光谱, 它有两个尖锐的吸收峰, 波长分别是 379 nm 和 359 nm, 还有两个较弱的肩膀峰, 波长大约为 343 nm 和 329 nm。曲线 d 为 PyATS-DOAB 在甲苯中低浓度下 (0.1 mmol/mL) 的荧光光谱, 与其紫外-可见光谱呈镜像对称关系, 在 408 nm 和 392 nm 出现两个尖锐的峰, 在 429 nm 处出现一个肩膀峰, 这些可以归属于其单分子发射光谱。PyATS-DOAB 的甲苯溶液在紫外灯激发下也会散发蓝色的荧光。

3.7 茈、茈衍生物的混合凝胶行为

根据前文我们已经知道茈衍生物中的 PTCT-DOAB 和茈衍生物中的 PyATS-DOAB 都可以在甲苯中形成稳定的凝胶, 因为两种衍生物形成凝胶的驱动力均为稠环芳烃间的 π - π 相互作用和烷基链间的范德华力, 因此很容易联想到将两种衍生物混合后是否可以形成一种稳定的混合凝胶, 为了解答这个问题, 我们选取不同比例的两种植物的混合物进行凝胶行为的研究。

如图 3-30 所示, 我们选取五个样品进行研究, 可以看出, 五种样品在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时均可形成稳定的凝胶, 且其在紫外灯激发下的荧光颜色明显发生变化, 随着茈衍生物的比例不断增大, 其颜色由茈衍生物的蓝色逐渐转变为茈衍生物的黄色。

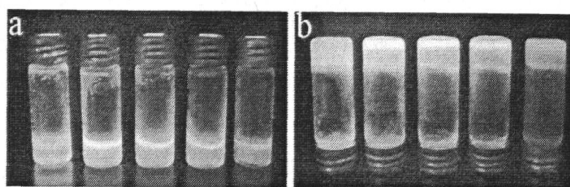


图 3-30 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 在甲苯中的不同比例的混合凝胶 (10 mg/mL) 的照片

(PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 的比例从左到右依次为: 0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0)

Fig. 3-30 Photographs of PTCT-DOAB and PyATS-DOAB mixture gelation in toluene (10 mg/mL) with different proportions

(PTCT-DOAB: PyATS-DOAB are 0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0 from left to right)

从透射电镜的结果可以看出 (图 3-31), 茈衍生物是一种较短的带状弯曲状纤维聚集体 (a); 随着少量茈衍生物的加入 (b), 出现了一种较长的带状结构, 这种长带状结构与周围的较短的纤维聚集体相互缠结; 当两种衍生物比例相同时 (c), 体系中长带状聚集体明显增多, 并且这些长带状聚集体相互缠结, 将较短的纤维聚集体封包在网络结构之内; 当茈衍生物比例进一步增加时, 长带状的结构明显增加, 且其柔顺度明显增加, 网状结构的缠结点更多, 将少量短纤维聚集体固定在网络结构中; 当体系为纯茈衍生物时 (e), 形成的则是一种较宽的带状结构。

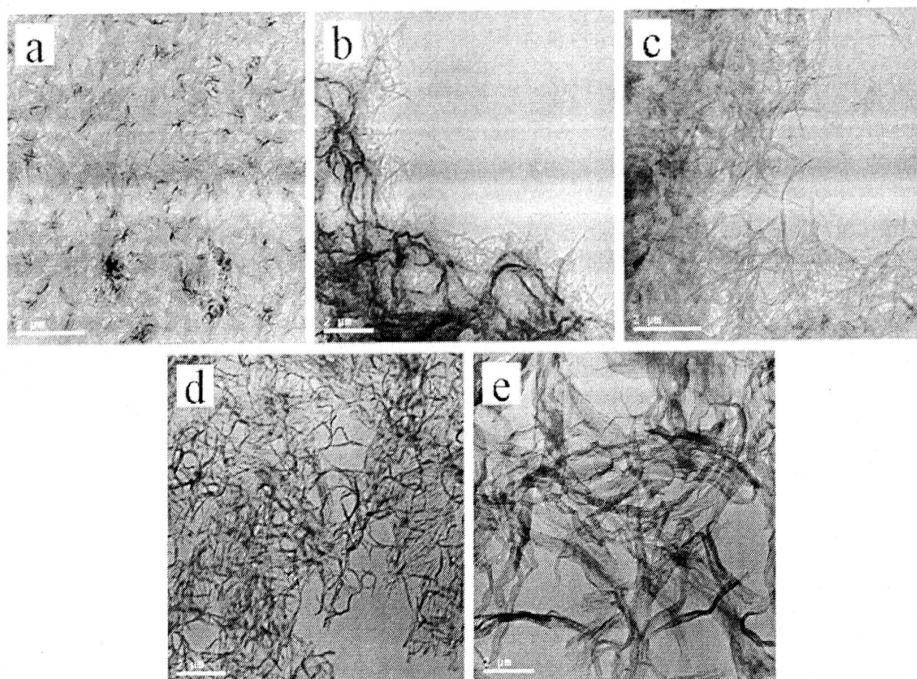


图 3-31 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 在甲苯中的不同比例的混合凝胶的透射电镜照片

PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 的比例为 (a) 0:10, (b) 3:7, (c) 5:5, (d) 7:3, (e) 10:0

Fig. 3-31 TEM images of PTCT-DOAB and PyATS-DOAB mixture gelation with different proportions

PTCT-DOAB: PyATS-DOAB are 0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0 from left to right

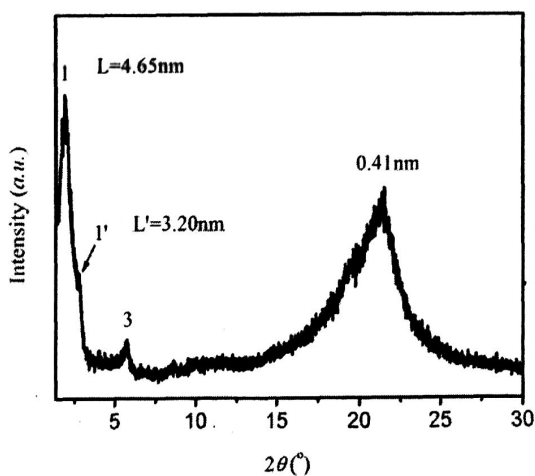


图 3-32 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 混合凝胶 (3:7) 的 X 射线衍射图

Fig. 3-32 X-ray diffraction pattern of PTCT-DOAB and PyATS-DOAB mixture gelation (3:7)

为了研究混合样品的微观结构的排列,我们对三个混合样品分别做 X 射线衍射测试。图 3-32 为 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 混合凝胶 (3:7) 的 X 射线衍射图,从图中可以发现,该样品中含有两组衍射峰,其中信号较强的一组衍射峰对应的 d 值为

4.65 nm 和 1.56 nm，其比值为 1:1/3，是一种层状结构；信号较弱的衍射峰对应的 d 值为 3.20 nm。在广角区域有一个范围较大的宽峰 (0.40~0.50 nm)，对应的是烷基链无规排列，而 0.41 nm 处的尖峰对应的为苯环间的 π - π 相互作用。通过对比之前所述的花、花衍生物的凝胶结构可以发现， d 值为 4.65 nm 对应的结构应该为 PyATS-DOAB 凝胶的结构，而 d 值为 3.20 nm 对应的结构应该为 PTCT-DOAB 凝胶的结构，这也说明在混合样品中，两类衍生物是独立形成凝胶结构的。

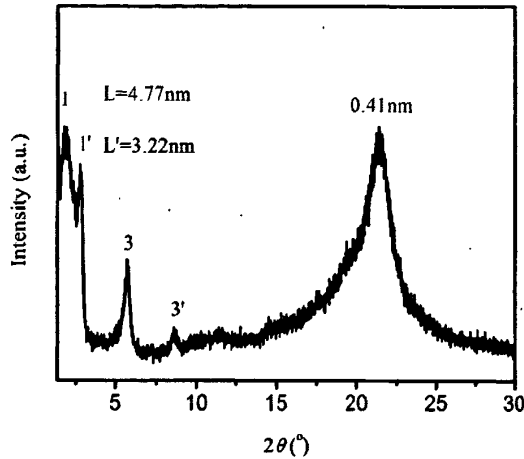


图 3-33 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 混合凝胶 (5:5) 的 X 射线衍射图

Fig. 3-33 X-ray diffraction pattern of PTCT-DOAB and PyATS-DOAB mixture gelation (5:5)

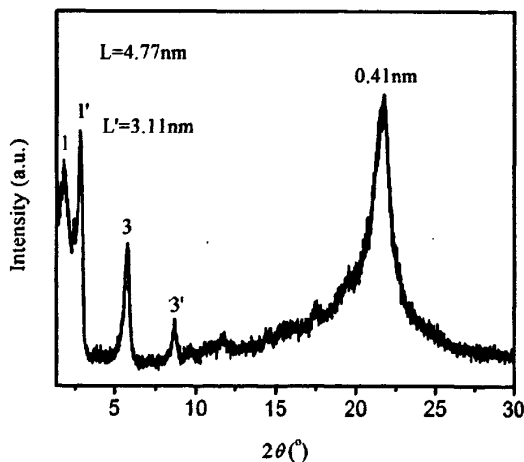


图 3-34 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 混合凝胶 (7:3) 的 X 射线衍射图

Fig. 3-34 X-ray diffraction pattern of PTCT-DOAB and PyATS-DOAB mixture gelation (7:3)

图 3-33 为 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 混合凝胶 (5:5) 的 X 射线衍射图，从图中可以发现，该样品中含有两组强度相当的衍射峰，对应的 d 值分别为 4.77 nm、1.56 nm 和 3.22 nm、1.05 nm，其比值均为 1:1/3，说明体系中含有两种层状结构，在

广角区域有一个范围较大的宽峰 (0.40~0.50 nm), 对应的是烷基链无规排列, 而 0.41 nm 处的尖峰对应的为苯环间的 π - π 相互作用。通过对比之前所述的花、花衍生物的凝胶结构可以发现, d 值为 4.77 nm 对应的结构应该为 PyATS-DOAB 凝胶的结构, 而 d 值为 3.22 nm 对应的结构应该为 PTCT-DOAB 凝胶的结构, 这也说明在混合样品中, 两类衍生物是独立形成凝胶结构的。图 3-34 为 PTCT-DOAB 和 PyATS-DOAB 混合凝胶 (7:3) 的 X 射线衍射图, 其结果与图 3-33 类似, 这里不加赘述。

从以上 TEM 和 XRD 的结果可以看出, 在花衍生物和花衍生物的混合体系中, 两种衍生物是分别独立形成凝胶的, 并未发生分子级别的混合, 这说明花 (花) 环间的 π - π 相互作用的识别能力较强, 只与同类型的分子相互作用, 从而形成稳定的一维结构。但是从 TEM 的数据可以看出, 随着花衍生物的不断增加, 体系中纤维聚集体的长度和柔顺度明显增加, 纤维间的缠结点明显增加, 这更有利于凝胶结构的稳定。

4 结 论

论文选用两种阳离子表面活性剂(DOAB)和(DHAB),分别与茈萘的羧酸盐和 1,3,6,8-茈萘四磺酸四钠盐在室温下,采用离子自组装方法合成了两种新型茈萘衍生物和两种新型萘衍生物。对各种目标产物的化学组成和结构进行了表征测试,并对各种茈萘衍生物、萘衍生物及其混合物在甲苯中的凝胶行为进行了研究。结论如下:

(1) 所采用的离子自组装方法与传统茈萘衍生物合成方法相比,简单易行,反应时间短,产率高,绿色无污染,具有广阔的应用前景。

(2) 茈萘衍生物 PTCT-DOAB 和萘衍生物 PyATS-DOAB 在甲苯中的凝胶均呈现典型的层状结构,层间距分别为 3.10~3.20 nm 和 4.70~4.80 nm。萘环之间和萘环之间都是靠 π - π 相互作用排列成一维线性结构,烷基链之间通过范德华力相互缠绕在一起形成凝胶。茈萘衍生物 PTCT-DOAB 在甲苯中形成凝胶的过程存在结晶与凝胶的相互竞争。

(3) PTCT-DOAB 与 PyATS-DOAB 混合物在甲苯中分别独立形成层状凝胶结构,并未发生分子级别的混合,表明萘或萘环间的 π - π 相互作用的识别能力较强,只与同类型的分子相互作用,从而形成稳定的一维结构。

(4) 实验合成的茈萘衍生物 PTCT-DOAB 和萘衍生物 PyATS-DOAB 的乙醇溶液或甲苯溶液在紫外光激发下均具有典型的荧光特性。茈萘衍生物 PTCT-DOAB 的乙醇溶液散发黄绿色荧光,甲苯溶液的荧光信号较弱。萘衍生物 PyATS-DOAB 的乙醇或甲苯溶液散发蓝色荧光。

(5) 根据实验数据构建了凝胶结构的分子模型。茈萘衍生物 PTCT-DOAB 凝胶结构中分子在一维方向上采取一种倾斜排列方式,在凝胶和结晶结构中,分子中的烷基链分别以一种相互缠绕或较为伸展的构象存在。萘衍生物 PyATS-DOAB 的分子沿着一个方向上呈一维排列,在凝胶结构中烷基链以一种相互缠绕构象存在,烷基链与溶剂间的范德华力使得这种一维结构更稳定。萘衍生物的凝胶相较茈萘衍生物的结构简单,不存在结晶相。

5 展 望

相对于无机材料,有机电子传输材料具有成本低、毒性小、易于加工成型和进行化学修饰以满足不同需要、可以制作全柔性器件等优点。随着对芘衍生物的进一步研究,除了染料和涂料工业外,其在彩色液晶显示、电致发光以及超快分子开关得到了更多的关注。在光电技术突飞猛进的时代,其应用领域将不断得到拓展。但是现有的制备芘系衍生物的报道显示,其制备条件较为苛刻,反应时间较长,且所用溶剂的毒性较大,使其的发展和应用受到约束。芘衍生物具有荧光寿命较长、荧光量子产率较高、易形成激基缔合物和激基复合等优点,而且其荧光发射精细结构对微环境的极性有明显的依赖性,因此成为众多荧光母体的首选材料,可广泛用于荧光探针生物细胞领域。但是长烷基链取代芘分子后的光物理和光化学性质的报道较少,有关长烷基链取代的芘的光物理性质,尤其是它的荧光和超分子结构的研究报道极少。所以,若要在光电领域拓展其应用前景,对其荧光和超分子结构进行研究是十分必要的。

本课题采用离子自组装方法合成新型芘衍生物和芘衍生物,并分别对其凝胶行为进行表征和探讨,实验发现,两类衍生物的凝胶均为一种层状结构,苯环间的 π - π 相互作用促使分子按一维方向排列,而烷基链的相互缠绕使这种一维排列更稳定,这些层状结构堆积成微米级别的纤维状聚集体,聚集体间相互缠绕形成三维网络状结构。由于两类衍生物的凝胶具有荧光性,因此对两类衍生物荧光凝胶的研究具有重要意义。

随着研究的深入,含芘、芘有机电子传输材料的进一步研究主要是:研究芘、芘衍生物的自组装形态结构,尤其是一维线性结构;设计和合成新型含芘、芘有机材料;优化合成方法及提高材料的产率;提高材料的稳定性和使用寿命等。总之,含芘、芘有机材料的研究,不仅具有重要的理论价值,而且是一个充满增长潜力和获利前景的行业。

6 参考文献

- [1] S Leininger, B Olenyuk, P J Stang. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(3): 853-908.
- [2] P Tecilla, R P Dixon, G Slobodkin, et al. Hydrogen-Bonding Self-Assembly of Multichromophore Structures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112: 9408-9410.
- [3] 陈国军. 具有聚集诱导荧光增强的小分子有机凝胶的构筑及其光学性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [4] B K An, D S Lee, J S Lee, et al. Strongly Fluorescent Organogel System Comprising Fibrillar Self-Assembly of a Trifluoromethyl-Based Cyanostilbene Derivative[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 10232-10233.
- [5] J K H Hui, Z Yu, M J MacLachlan, et al. Supramolecular Assembly of Zinc Salphen Complexes: Access to Metal-Containing Gels and Nanofibers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 7980-7983.
- [6] I Hisaki, H Shigemitsu, Y Sakamoto, et al. Octadehydrodibenzo[12]annulene-Based Organogels: Two Methyl Ester Groups Prevent Crystallization and Promote Gelation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 5465-5469.
- [7] A Wicklein, S Ghosh, M Sommer, et al. Self-Assembly of Semiconductor Organogelator Nanowires for Photoinduced Charge Separation[J]. *American Chemical Society nano*, 2009, 3(5): 1107-1114.
- [8] S Varghese, N S S Kumar, A Krishna, et al. Formation of Highly Luminescent Supramolecular Architectures Possessing Columnar Order from Octupolar Oxadiazole Derivatives: Hierarchical Self-Assembly from Nanospheres to Fibrous Gels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19: 2064-2073.
- [9] J P Hong, M C Um, S R Nam, et al. Organic single-nanofiber transistors from organogels[J]. *Chemical communications*, 2009: 310-312.
- [10] S Mahesh, R Thirumalai, S Yagai, et al. Role of complementary H-bonding interaction of a cyanurate in the self-assembly and gelation of melamine linked tri(p-phenyleneethynylene)s[J]. *Chemical communications*, 2009: 5984-5986.
- [11] M Shirakawa, N Fujita, S Shinkai. A Stable Single Piece of Unimolecularly π -Stacked Porphyrin Aggregate in a Thixotropic Low Molecular Weight Gel: A One-Dimensional Molecular Template for Polydiacetylene Wiring up to Several Tens of Micrometers in Length[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 4164-4165.
- [12] Q Chen, D Q Zhang, G X Zhang, et al. New Cholesterol-Based Gelators with

- Maleimide Unit and the Relevant Michael Adducts : Chemoresponsive Organogels[J]. *Langmuir*, 2009, 25(19): 11436-11441.
- [13] Y B He, Z Bian, C Q Kang, et al. Ultrasound-promoted chiral fluorescent organogel[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33: 2073-2080.
- [14] T Yasuda, H Ooi, J Morita, et al. π -Conjugated Oligothiophene-Based Polycatenar Liquid Crystals: Self-Organization and Photoconductive, Luminescent, and Redox Properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19: 411-419.
- [15] J H Olivier, F Camerel, J Barbera, et al. Ionic Liquid Crystals Formed by Self-Assembly around an Anionic Anthracene Core[J]. *Chemistry A European Journal*, 2009, 15: 8163-8174.
- [16] G C Shearman, G Yahioğlu, J Kirstein, et al. Synthesis and phase behaviour of β -octaalkyl porphyrins[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 598-604.
- [17] Y Huang, Y Yan, B M Smarsly, et al. Helical supramolecular aggregates, mesoscopic organisation and nanofibers of a perylenebisimide-chiral surfactant complex via ionic self-assembly[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 2356-2362.
- [18] S K Hait, S P Moulik. Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules[J]. *Current Science*, 2002, 82(9): 1101-1111.
- [19] R Oda, I Huc, S J Candau. Gemini Surfactants as New, Low Molecular Weight Gelators of Organic Solvents and Water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(19): 2689-2691.
- [20] R Oda, I Huc, M Schmutz, et al. Tuning bilayer twist using chiral counterions[J]. *Nature*, 1999, 399: 566-569.
- [21] R Oda, F Artzner, M Laguerre, et al. Molecular Structure of Self-Assembled Chiral Nanoribbons and Nanotubules Revealed in the Hydrated State[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 14705-14712.
- [22] P Terech, R G Weiss. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(8): 3133-3159.
- [23] D J Abdallah, R G Weiss. Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(17): 1237-1247.
- [24] M Loos, B L Feringa, J H Esch. Design and Application of Self-Assembled Low Molecular Weight Hydrogels[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2005: 3615-3631.
- [25] A Vintiloiu, J C Leroux. Organogels and their use in drug delivery [J]. *Journal of Controlled Release*, 2008, 125: 179-192.
- [26] S Banerjee, R K Das, U Maitra. Supramolecular gels in action[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 6649-6687.

- [27] R G Weiss, P Terech. *Molecular Gels*[M]. Netherlands: Springer, 2006: 449-552.
- [28] N M Sangeetha, U Maitra. *Supramolecular gels: Functions and uses*[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34: 821-836.
- [29] P J FLOR. *Principles of Polymer Chemistry*[M]. California: Cornell University Press, 1953: 7-18.
- [30] L A Estroff, A D Hamilton. *Water Gelation by Small Organic Molecules*[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(3): 1201-1217.
- [31] Y Ono, K Nakashima, M Sano. *Organic gels are useful as a template for the preparation of hollow fiber silica*[J]. *Chemical communications*, 1998: 1477-1478.
- [32] Y Ono, K Nakashima, M Sano, et al. *Template Effect of Cholesterol-based Organogels on Sol-Gel Polymerization Creates Novel Silica with a Helical Structure*[J]. *Chemistry Letter*, 1999: 1119-1120.
- [33] S Kobayashi, K Hanabusa, N Hamasaki, et al. *Preparation of TiO₂ Hollow-Fibers Using Supramolecular Assemblies*[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12: 1523-1525.
- [34] G Gundiah, S Mukhopadhyay, U G Tumkurkar, et al. *Hydrogel route to nanotubes of metal oxides and sulfates*[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13: 2118-2122.
- [35] U Maitra, S Mukhopadhyay, A Sarkar, et al. *Hydrophobic Pockets in a Nonpolymeric Aqueous Gel : Observation of such a Gelation Process by Color Change*[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(12): 2281-2283.
- [36] C Sanchez, B Julian, P Belleville, et al. *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15: 3559-3592.
- [37] J Yuan, M Drechsler, Y Xu, et al. *Cadmium selenide nanowires within core-shell cylindrical polymer brushes: Synthesis, characterization and the double-loading process*[J]. *Polymer*, 2008, 49: 1547-1554.
- [38] L L Li, C J Yang, W H Chen, et al. *Towards the Development of Electrical Conduction and Lithium-Ion Transport in a Tetragonal Porphyrin Wire*[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 1505-1508.
- [39] B Julian, R Corberan, E Cordoncillo, et al. *Synthesis and optical properties of Eu³⁺-doped inorganic-organic hybrid materials based on siloxane networks*[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14: 3337-3343.
- [40] S Roquet, A Cravino, P Leriche, et al. *Triphenylamine-Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells*[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 3459-3466.
- [41] K T Wong, Y M Chen, Y T Lin, et al. *Nonconjugated Hybrid of Carbazole and Fluorene: A Novel Host Material for Highly Efficient Green and Red Phosphorescent OLEDs*[J]. *Organic Letter*, 2005, 7(24): 5361-5364.

- [42] M Kimura, S Kobayashi, T Kuroda, et al. Assembly of Gold Nanoparticles into Fibrous Aggregates Using Thiol-Terminated Gelators[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(4): 335-338.
- [43] A Pal, B S Chhikara, A Govindaraj, et al. Synthesis and properties of novel nanocomposites made of single-walled carbon nanotubes and low molecular mass organogels and their thermo-responsive behavior triggered by near IR radiation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18: 2593-2600.
- [44] Z Yang, B Xu. A simple visual assay based on small molecule hydrogels for detecting inhibitors of enzymes[J]. *Chemical communications*, 2004: 2424-2425.
- [45] P K Vemula, J Li, G John. Enzyme Catalysis: Tool to Make and Break Amygdalin Hydrogelators from Renewable Resources: A Delivery Model for Hydrophobic Drugs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 8932-8938.
- [46] S Kiyonaka, K Sugiyasu, S Shinkai, et al. First Thermally Responsive Supramolecular Polymer Based on Glycosylated Amino Acid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 10954-10955.
- [47] K Murata, M Aoki, T Nishi, et al. New cholesterol-based gelators with light and metal responsive functions[J]. *Chemical communications*, 1991: 1715.
- [48] J L Pozzo, G M Clavier, J P Desvergne, et al. Rational design of new acid-sensitive organogelators[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8: 2575-2577.
- [49] P Mukhopadhyay, Y Iwashita, M Shirakawa, et al. Spontaneous Colorimetric Sensing of the Positional Isomers of Dihydroxynaphthalene in a 1D Organogel Matrix[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45: 1592-1595.
- [50] T Sagawa, S Fukugawa, T Yamada, et al. Self-Assembled Fibrillar Networks through Highly Oriented Aggregates of Porphyrin and Pyrene Substituted by Dialkyl L-Glutamine in Organic Media[J]. *Langmuir*, 2002, 18(19): 7223-7228.
- [51] K Sugiyasu, N Fujita, S Shinkai. Visible-Light-Harvesting Organogel Composed of Cholesterol-Based Perylene Derivatives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 1229-1229.
- [52] T Kitahara, M Shirakawa, S Kawano, et al. Creation of a Mixed-Valence State from One-Dimensionally Aligned TTF Utilizing the Self-Assembling Nature of a Low Molecular-Weight Gel[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 14980-14981.
- [53] X Q Li, V Stepanenko, Z Chen, et al. Functional organogels from highly efficient organogelator based on perylene bisimide semiconductor[J]. *Chemical communications*, 2006: 3871-3873.
- [54] T Imae, Y Takahashi, H Muramatsu. Formation of Fibrous Molecular Assemblies by

- Amino Acid Surfactants in Water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(9): 3414-3419.
- [55] P Terech, C Rossat, F Volino. On the Measurement of Phase Transition Temperatures in Physical Molecular Organogels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 227: 363-370.
- [56] J H Fuhrhop, S Svenson, C Boettcher, et al. Long-Lived Micellar N-Alkylaldonamide Fiber Gels Solid-state NMR and Electron Microscopic Studies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112(11): 4301-4312.
- [57] M Kogiso, S Ohnishi, K Yase, et al. Dicarboxylic Oligopeptide Bolaamphiphiles: Proton-Triggered Self-Assembly of Microtubes with Loose Solid Surfaces[J]. *Langmuir*, 1998, 14: 4978-4986.
- [58] C Burger, S Zhou, B Chu. Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications[M]. New York: American Science publication, 2002, 125-141.
- [59] LA Estroff, L Leiserowitz, L Addadi, et al. Characterization of an Organic Hydrogel: A Cryo-Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction Study[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(1): 38-42.
- [60] 王鹏, 张海连, 张林. 含茈有机电致发光材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(1): 1-3.
- [61] F Würthner. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures[J]. *Chemical communications*, 2004: 1564-1579.
- [62] 冯君茜, 李希友. 以茈二酰亚胺为构筑块的超分子聚集体的研究进展[J]. *化学通报*, 2008, 9: 650-658.
- [63] 霍利军, 韩敏芳, 李永舫. 受体型有机光伏材料茈二酰亚胺[J]. *化学进展*, 2007, 19(11): 1761-1769.
- [64] F J M Hoeben, P Jonkheijm, E W Meijer, et al. About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1491-1546.
- [65] G D Luca, A Liscio, P Maccagnani, et al. Nucleation-Governed Reversible Self-Assembly of an Organic Semiconductor at Surfaces: Long-Range Mass Transport Forming Giant Functional Fibers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17: 3791-3798.
- [66] K Balakrishnan, A Datar, T Naddo, et al. Effect of Side-Chain Substituents on Self-Assembly of Perylene Diimide Molecules: Morphology Control[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 7390-7398.
- [67] Z Chen, V Stepanenko, V Dehm, et al. Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled π - π Stacks of Perylene Bisimide Dyes[J]. *Chemistry A European Journal*, 2007, 13: 436-449.

- [68] S Ghosh, X Q Li, V Stepanenko, et al. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates[J]. *Chemistry A European Journal*, 2008, 14: 11343-11357.
- [69] X Q Li, X Zhang, S Ghosh, et al. Highly Fluorescent Lyotropic Mesophases and Organogels Based on J-Aggregates of Core-Twisted Perylene Bisimide Dyes[J]. *Chemistry A European Journal*, 2008; 14: 8074-8078.
- [70] 李改仙, 李建晴, 卫艳丽, 等. 芘荧光探针法研究环糊精与有机溶剂的极性微环境性质[J]. *光谱实验室*, 2005, 22(2): 416-421.
- [71] A Hahma, S Bhat, K Leivo, et al. Pyrene derived functionalized low molecular weight organic gelators and gels[J]. *New Journal of Chemistry*, 2008, 32: 1438-1448.
- [72] P Babu, N M Sangeetha, P Vijaykumar, et al. Pyrene-Derived Novel One- and Two-Component Organogelators[J]. *Chemistry A European Journal*, 2003, 9: 1922-1932.
- [73] W Cai, G T Wang, P Du, et al. Foldamer Organogels: A Circular Dichroism Study of Glucose-Mediated Dynamic Helicity Induction and Amplification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 13450-13459.
- [74] S Bhuniya, B H Kim. An insulin-sensing sugar-based fluorescent hydrogel[J]. *Chemical communications*, 2006, 1842-1844.
- [75] S S Mahajan, R Paranj, R Mehta, et al. A Glutathione-Based Hydrogel and Its Site-Selective Interactions with Water[J]. *Bioconjugate Chem*, 2005, 16: 1019-1026.
- [76] B Xing, C W Yu, K H Chow, et al. Hydrophobic Interaction and Hydrogen Bonding Cooperatively Confer a Vancomycin Hydrogel: A Potential Candidate for Biomaterials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 14846-14847.
- [77] F Würthner, C Thalacker, S Diele, et al. Fluorescent J-type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes[J]. *Chemistry A European Journal*, 2001, 7(10): 2245-2253.
- [78] B Jancy, S K Asha. Hydrogen-Bonding-Induced Conformational Change from J to H Aggregate in Novel Highly Fluorescent Liquid-Crystalline Perylenebisimides[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(1): 169-181.
- [79] M G Debije, Z Chen, J Piris, et al. Dramatic increase in charge carrier lifetime in a liquid crystalline perylene bisimide derivative upon bay substitution with chlorine[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15: 1270-1276.
- [80] Z Chen, U Baumeister, C Tschierske, et al. Effect of Core Twisting on Self-Assembly and Optical Properties of Perylene Bisimide Dyes in Solution and Columnar Liquid Crystalline Phases[J]. *Chemistry A European Journal*, 2007, 13: 450-465.

7 攻读硕士学位期间发表论文情况

- [1] 任翔宇, 卢秀萍. 一种新型花衍生物的凝胶行为[J]. 天津科技大学学报, 近期发表
- [2] 张竞, 卢秀萍, 任翔宇. 生物塑料聚(3HB-co-4HB)/玉米淀粉共混材料的制备与性能[J]. 天津科技大学学报, 近期发表

8 致 谢

在此论文完成之际，我衷心地感谢我的导师卢秀萍教授。她宽大的胸怀、博大精深的学识、科学的思维方法、严谨求是的治学态度、一丝不苟的工作作风、开拓创新的气魄和高瞻远瞩的眼光在人生观和科学观方面潜移默化地影响了我，将使我在今后的生活和工作中终身受益。

研二到毕业前的一年半时间在南开大学高分子所王维教授课题组的实验学习让我终身难忘，王老师严谨的治学态度和勤奋的敬业精神、平易近人的工作作风是我学习的楷模，开阔的学术思想，独特的科学思维方法和新颖的实验设计给我以深深的启迪和教育。

感谢傅桂华师兄和王永亮同学在合成试验和表征过程中对我的指导和帮助，感谢张新军师兄在XRD结果分析上给予我的指导，感谢张子健师兄在凝胶行为的研究过程中给予我的指导，感谢韩耀坤师兄在透射电镜测试过程中对我的帮助，感谢夏楠师兄在分子模型的构建过程中对我的指导和帮助，感谢金柳欣同学和于伟同学在实验室生活和实验结果的分析上给予我的帮助；本实验室的张国梁、冯姝、胡敏标、胡长雨、刘波、杨洁、肖雨、李秋月、杨海宽、王小野同学也给予我很多帮助，使我在实验室的生活更加丰富多彩，在此同样对他们表示深深的谢意。同时也感谢张竞、秦宗杰、孙鹏、张家鹤、刘家祺、雷刚强等人在学校生活中对我的无私帮助和关心。

最后，感谢我的父母多年来的养育之恩。多年在外求学；未能为他们分担家中事务，我深感愧疚。感谢所有在生活上和工作上给予我帮助的亲朋好友。