

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.07.009

新型 9-取代基-N-正辛基茚-3,4-二羧酸单酰亚胺衍生物的合成及光学性能

高 放¹, 胡女丹², 楚留超¹, 高懿萌¹, 杨 龙¹, 李红茹¹, 龚玉龙¹

(1.重庆大学 化学化工学院, 重庆 400030; 2.贵州理工学院 制约工程学院, 贵阳 550003)

摘 要: 基于 Suzuki 偶合反应合成新型 9-取代基 N-正辛基-茚-3,4-二羧酸单酰亚胺衍生物: 9-苯基-N-正辛基-茚-3,4-二羧酸单酰亚胺(C1), 9-(4-甲氧基苯基)-N-正辛基-茚-3,4-二羧酸单酰亚胺(C2), 9-(4-(二苯基胺基)苯基)-N-正辛基-茚-3,4-二羧酸单酰亚胺(C3), 对化合物分子结构进行表征, 用紫外-可见(UV-Vis)光谱、荧光(PL)光谱研究其光化学性质; 在典型溶剂乙酸乙酯中, 目标化合物的紫外最大吸收波长($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$)在 490~550 nm, 相比于 C1, 化合物 C2, C3 最大吸收波长都红移了; 在典型溶剂乙酸乙酯中, 荧光最大发射波长($\lambda_{\text{f}}^{\text{max}}$)在 525~625 nm, 与 C1 相比, 化合物 C2, C3 的荧光最大发射波长($\lambda_{\text{f}}^{\text{max}}$)也发生了红移。

关键词: 茚单酰亚胺衍生物; Suzuki 偶合反应; 紫外-可见光谱; 荧光光谱

中图分类号: TQ031.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2014)07-066-08

Synthesis and optical properties of novel 9-substituent-N-octyl-perylene-3,4-dicarboximide derivatives

GAO Fang¹, HU Nüdan², CHU Liuchao¹, GAO Yingmeng¹, YANG Long¹, LI Hongru¹, GONG Yulong¹

(1.School of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2.College of Pharmaceutical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Three novel perylene monoimide derivatives, i. e. 9-phenyl-N-octyl-perylene-3,4-dicarboximide (C1), 9-(4-methoxyphenyl)-N-octyl-perylene-3,4-dicarboximide (C2) and 9-(N,N'-diphenylaminophenyl)-N-Octyl-perylene-3,4-dicarboximide (C3) are synthesized via Suzuki coupling reaction. Their structures are effectively characterized via hydrogen nuclear magnetic resonance (NMR), while their optical properties are investigated by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and fluorescence spectrum (PL). It's found that the UV-Vis maximum absorption ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$) of the three studied compounds in ethyl acetate ranges from 490 nm to 550 nm, and compared with C1, the maximum absorptions of compounds C2 and C3 show red shift. While, their maximum emissions ($\lambda_{\text{f}}^{\text{max}}$) range from 525 nm to 625 nm in ethyl acetate, and compared with C1, the maximum emissions ($\lambda_{\text{f}}^{\text{max}}$) of compounds C2 and C3 also show red shift.

Key words: perylene monoimide derivatives; Suzuki coupling reaction; UV-vis spectrum; PL spectrum

茚酰亚胺有大的共轭体系和平面结构, 是一个缺电子体系。该类化合物具有很强的 π 共轭作用和很高的荧光量子产率, 吸收光谱范围较宽, 具有优良的光化学和热稳定性, 是良好的分子电子学和光学材料, 其在有机光电导体^[1]、电子传输材料^[2-3]、有机太阳能电池材料^[4-7]、有机电致发光二极管^[8-9]、激光染料^[10]等众多领域都有很好的应用。但是茚酰亚胺衍生物的稠环共轭体系具有较大的共平面性, 使分子之间的大 π 键相互

收稿日期: 2014-03-06

基金项目: 重庆市重点项目(0220002432026)

作者简介: 高放(1971-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事有机合成研究, (E-mail) Fanggao1971@gmail.com。

作用大大增强,晶格能^[11]也随之升高,导致其大多数衍生物溶解性较差,使其在许多领域的应用受到限制。为了改善其溶解度,必须对其进行修饰,修饰主要集中于苝酰亚胺的酰胺^[8,12]和苝中心环的湾位(苝环上的1,6,7,12位)^[13-14]引入取代基。文献报道在其酰亚胺位引入取代基可以增加其溶解性,不会影响其光学性质,但是其溶解性增加是有限的;在其苝中心环的湾位,也就是1,6,7,12位点引入取代基不仅改善其溶解度,还在一定程度上改变化合物的光学性质,但是反应过程复杂,副产物多,分离困难,产率较低,限制其在现实中的应用。笔者以苝四羧酸二酐为原料,通过在一边酰胺位置上引入辛烷基,然后经氧化还原,溴化, Suzuki 偶联反应在苝上9位引入不同的取代基合成得到一系列9-取代基-N-正辛基苝-3,4-二羧酸单酰亚胺衍生物,本方法突破常规的修饰位置而进行修饰,不仅可以增加其溶解性,而且可以在很大程度上改变其光学性质,且该方法反应步骤较少,分离简单,产率较高。

1 实验

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要原料及试剂

3,4,9,10-苝四羧酸二酐(98%),四三苯基膦钨(99.8%),苯硼酸(98%),4-甲氧基苯硼酸(98%),4-(二苯基氨基)苯硼酸(98%)均购于 Aldrich;溴,二氯甲烷,环己烷,苯,碳酸钾,四氢呋喃,乙酸乙酯均为化学纯。

1.1.2 主要仪器

精密显微熔点测定仪 X-5(北京福凯仪器有限公司),核磁共振仪 Bruker 500(Bruker 500 Ultrashield),紫外-可见分光光度计 Cintra10e(澳大利亚 GBC 公司),荧光分光光度计 RF-5301PC(日本岛津公司),Vario EL 型元素分析仪(德国 Elementae 公司)。

1.2 合成

1.2.1 N-正辛基-苝-3,4-二羧酸单酰亚胺的合成^[16]

将3,4,9,10-苝四甲酸二酐(2.5 mmol, 1 g)与正辛胺(2.5 mmol, 0.41 mL)在三颈瓶中混合,以蒸馏水与正丙醇混合溶液为溶剂,加热至60 °C搅拌5 h,抽滤,固体干燥后加入12%的氢氧化钾溶液,搅拌均匀后加入高压反应釜,在180 °C下反应10 h,取出混合物,二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥后,过滤,减压旋干得到粗产物,用二氯甲烷过硅胶柱分离得到纯净的红色固体,产率30%,熔点:199~200 °C。¹HNMR(CDCl₃, 500 MHz)δ:8.446~8.430(d, 2 H, J=8 Hz, Ar-H), 8.289~8.274(d, 2 H, J=8 Hz, Ar-H), 8.231~8.215(d, 2 H, J=8 Hz, Ar-H), 7.840~7.824(d, 2 H, J=8 Hz, Ar-H), 7.571~7.540(t, 2 H, J=7.75 Hz, Ar-H), 4.181~4.151(t, 2 H, J=7.5 Hz, N-CH₂), 1.788~1.729(m, 2 H, R-CH₂), 1.456~1.292(m, 10 H, R-CH₂), 0.895~0.879(t, 3 H, J=6.25 Hz, R-CH₃)。

1.2.2 9-溴-N-正辛基-苝-3,4-二羧酸单酰亚胺的合成

合成路线如图1所示。

将N-正辛基-苝-3,4-二羧酸单酰亚胺(1.2 mmol, 0.5 g)加入三颈瓶中,以二氯甲烷作为溶剂,逐渐滴加液溴(1 mL),回流反应约4 h除去多余液溴,二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥后,减压旋干得到粗产物,用环己烷与二氯甲烷的混合溶剂过硅胶柱得到纯净的红色产物,产率70%,熔点:246~248 °C。¹HNMR(CDCl₃, 500 MHz)δ:8.538~8.503(m, 2 H, Ar-H), 8.393~8.378(d, 1 H, J=7.5 Hz, Ar-H), 8.333~8.316(d, 1 H, J=8.5 Hz, Ar-H), 8.280~8.253(m, 2 H, Ar-H), 8.135~8.118(d, 1 H, J=8.5 Hz, Ar-H), 7.863~7.846(d, 1 H, J=8.5 Hz, Ar-H), 7.694~7.663(t, 1 H, J=7.75 Hz, Ar-H), 4.199~4.169(t, 2 H, J=7.5 Hz, N-CH₂), 1.786~1.725(m, 2 H, R-CH₂), 1.467~1.258(m, 10 H, R-CH₂), 0.893~0.866(t, 3 H, J=6.75 Hz, R-CH₃)。

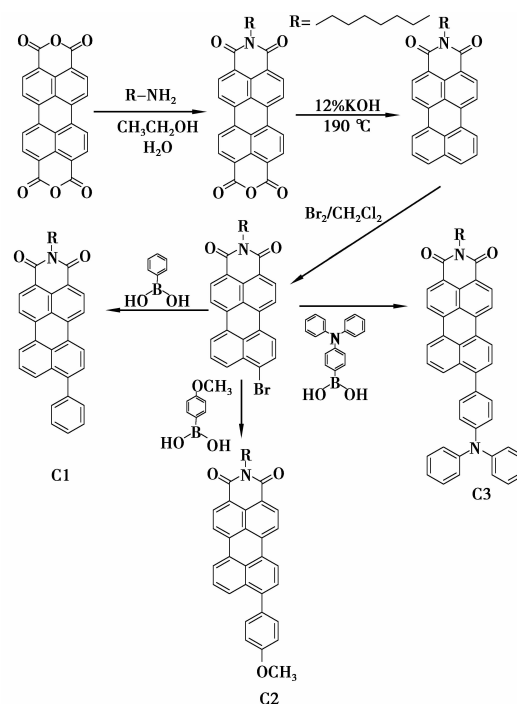


图1 9-取代基-N-正辛基-苝-3,4-二羧酸单酰亚胺合成步骤

1.2.3 目标化合物的合成

1) 9-苯基-N-正辛基-芘-3,4-二羧酸单酰亚胺(C1)的合成。

将 9-溴-N-正辛基-芘-3,4-二羧酸单酰亚胺(0.98 mmol, 0.5 g), 苯硼酸(1.17 mmol, 0.14 g), K_2CO_3 (11.7 mmol, 1.62 g), 蒸馏水(1 mL)和四三苯基磷钨(0.0488 mmol, 0.06 g)在三颈瓶中混合, 以干燥 THF 为溶剂, 氩气保护, 回流反应过夜, 减压旋干得到粗产物, 用环己烷与二氯甲烷的混合溶剂过硅胶柱得到纯净红色产物, 产率 75%, 熔点: 232—234 °C。 1H NMR($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 8.516~8.500(d, 2 H, $J=8$ Hz, Ar-H), 8.407~8.368(m, 2 H, Ar-H), 8.323~8.307(m, 2 H, Ar-H), 7.971~7.955(d, 1 H, $J=8$ Hz, Ar-H), 7.574~7.487(m, 7 H, Ar-H), 4.181~4.156(t, 2 H, $J=6.25$ Hz, N- CH_2), 1.764~1.718(m, 2 H, R- CH_2), 1.463~1.258(m, 10 H, R- CH_2), 0.893~0.866(t, 3H, $J=6.75$ Hz, R- CH_3), Anal. calcd for $C_{36}H_{31}NO_2$: C 84.84, H 6.13, N 2.75, O 6.28; found C 84.81, H 6.14, N 2.78, O 6.27。

2) 9-(4-甲氧基苯基)-N-正辛基-芘-3,4-二羧酸单酰亚胺(C2)的合成。

将 9-溴-N-正辛基-芘-3,4-二羧酸单酰亚胺(0.98 mmol, 0.5 g), 4-甲氧基苯硼酸(1.17 mmol, 0.178 g), K_2CO_3 (11.7 mmol, 1.62 g), 蒸馏水(1 mL)和四三苯基磷钨(0.0488 mmol, 0.06 g)在三颈瓶中混合, 以干燥 THF 为溶剂, 氩气保护, 回流反应过夜, 减压旋干得到粗产物, 用环己烷与二氯甲烷的混合溶剂过硅胶柱得到纯净的紫红色产物, 产率 68%, 熔点: 218—220 °C。 1H NMR($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 8.546(s, 2 H, Ar-H), 8.403~8.357(d, 4H, $J=23$ Hz, Ar-H), 8.006~7.989(d, 1 H, $J=8.5$ Hz, Ar-H), 7.576~7.547(t, 2 H, $J=7.25$ Hz, Ar-H), 7.482~7.465(d, 2H, $J=8.5$ Hz, Ar-H), 7.096~7.079(d, 2 H, $J=8.5$ Hz, Ar-H), 4.203(s, 2 H, N- CH_2), 3.926(s, 3 H, ArO- CH_3), 1.753(s, 2 H, R- CH_2), 1.375~1.284(m, 10 H, R- CH_2), 0.890~0.863(t, 3 H, $J=6.75$ Hz, R- CH_3); Anal. calcd for $C_{37}H_{33}NO_3$: C 82.35, H 6.16, N 2.60, O 8.89; found C 82.38, H 6.17, N 2.58, O 8.87。

3) 9-{4-(二苯基氨基)苯基}-N-正辛基-芘-3,4-二羧酸单酰亚胺(C3)合成。

将 9-溴-N-正辛基-芘-3,4-二羧酸单酰亚胺(0.98 mmol, 0.5 g), 4-(二苯基氨基)苯硼酸(1.17 mmol, 0.338 g), K_2CO_3 (11.7 mmol, 1.62 g), 蒸馏水(1 mL)和四三苯基磷钨(0.0488 mmol, 0.06 g)在三颈瓶中混合, 以干燥 THF 为溶剂, 氩气保护, 回流反应过夜, 减压旋干得到粗产物, 用环己烷与二氯甲烷的混合溶剂过硅胶柱得到纯净的紫红色产物, 产率 68%, 熔点, 189—191 °C。 1H NMR($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 8.506~8.495(d, 2 H, $J=5.5$ Hz, Ar-H), 8.381~8.367(d, 2H, $J=7$ Hz, Ar-H), 8.302(s, 2H, Ar-H), 8.112~8.096(d, 1H, $J=8$ Hz, Ar-H), 7.585~7.560(m, 2H, Ar-H), 7.420~7.403(d, 2H, $J=8.5$ Hz, Ar-H), 7.346~7.315(t, 4H, $J=7.75$ Hz, Ar-H), 7.261~7.218(t, 6H, $J=10.75$ Hz, Ar-H), 7.109~7.080(t, 2H, $J=7.25$ Hz, Ar-H), 4.188~4.157(t, 2H, $J=7.75$ Hz, N- CH_2), 1.764~1.721(m, 2H, R- CH_2), 1.449~1.256(m, 10H, R- CH_2), 0.891~0.865(t, 3H, $J=6.75$ Hz, R- CH_3); Anal. calcd for $C_{48}H_{40}N_2O_2$: C 85.18, H 5.96, N 4.14, O 4.73; found C 85.20, H 5.95, 4.12, O 4.72。

2 结果与讨论

2.1 合成机理与表征

3,4,9,10-芘四甲酸二酐与正辛胺反应机理如图 2 所示, 由其机理可知温度过高或反应时间过长时产物

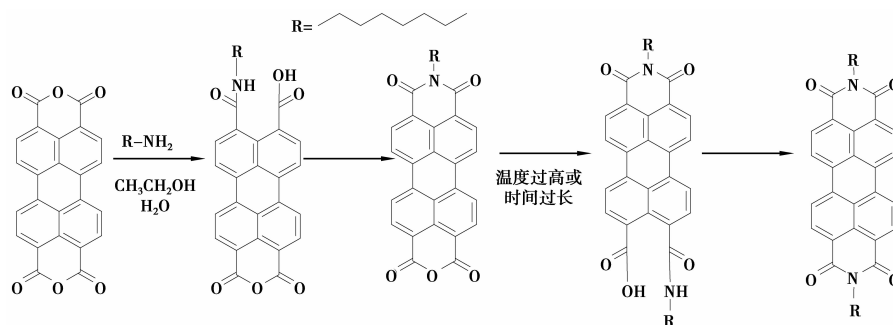


图 2 3,4,9,10-芘四甲酸二酐与正辛胺反应机理

是 N,N' -正辛基-3,4,9,10-萘四甲酰二亚胺,而不是 N -正辛基-3,4-二甲酰亚胺-9,10-二羧酸酐,通过实验可知当温度在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 6 h 时 N -正辛基-3,4-二甲酰亚胺-9,10-二羧酸酐产率较高。

N -正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺结构如图3所示,由结构可看出由于 N -正辛基-3,4-二甲酰亚胺的影响溴化主要发生在右边的7,8,9,10,11,12位置,左边的供电效应在7,9,10,12位置发生溴化,而7,12位空间阻力比9,10位大,即溴化在9位或10位,由 N -正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺结构可知 N -正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺是对称化合物,无论溴化9位或10位,其溴化产物为同一化合物9-溴- N -正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺。

Suzuki 偶合反应的机理如图4所示,由反应机理可以看出四三苯基磷钯(0)在被氧气或过氧化物氧化成(其过程是不可逆的)二价钯而失去催化活性,所以为了避免四三苯基磷钯被氧气或过氧化物氧化而失去催化活性,反应在氩气保护下进行,而且反应溶剂需要用金属钠干燥。

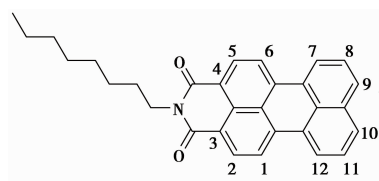


图3 N -(正辛基)萘-3,4-二羧酸单酰亚胺的结构

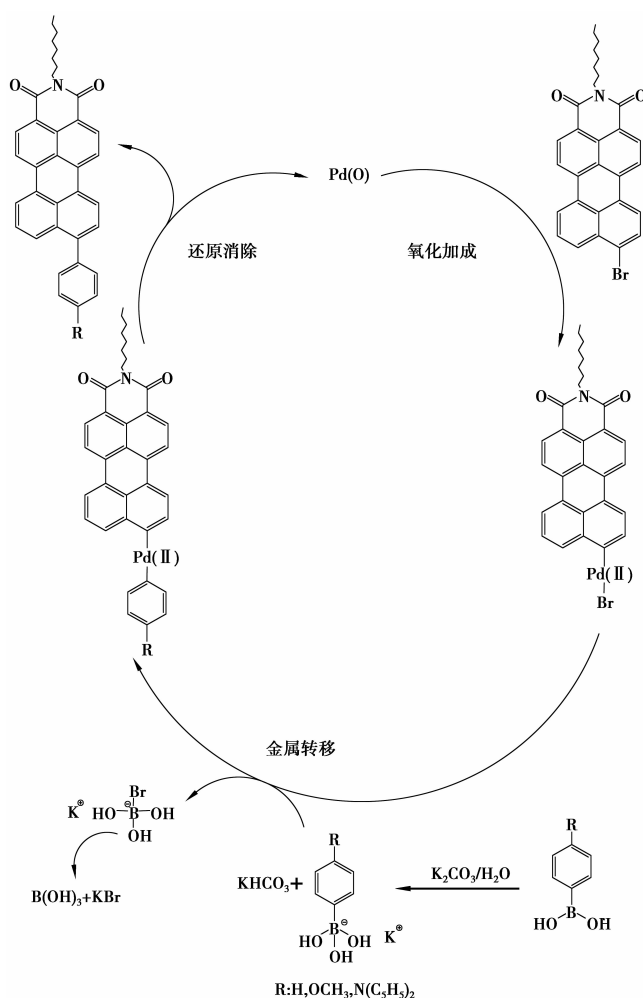


图4 Suzuki 偶合反应的机理

表征:以9-苯基- N -正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺(C1)为例,简单分析化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。化合物上H的位置(C1)如图5所示。它可以简单的分成3个部分,酰胺上的长的直链取代基、萘环和萘环上的取代基。由于酰胺是一个吸电子基,故而正辛基的16和17位上电荷密度减小,特别是16位,其位移 δ 值明显增大,在 $4.2\sim 4.1$ 表现出一个三峰;17位在 $1.8\sim 1.7$ 表现出一个五重峰,18~12位在 $1.5\sim 1.2$ 表现出一个复杂的多峰,23位为甲基,在 $0.90\sim 0.86$ 表现出一个三峰。萘酰亚胺的萘环上 $^1\text{H-NMR}$ 的化学位移在 $\delta = 7.5\sim 9$ 均表现出萘环的多重峰,在9-苯基- N -正辛基-萘-3,4-二羧酸酰亚胺上,由于萘环处于一个近似对称的

结构,所以 1 和 8,2 和 7,3 和 6,4 和 5,9 和 10 位上的 H 的 δ 相近,萘环是一个大的 π 结构,上面的电荷密度分布相对均匀,但由于酰胺的吸电子作用的影响,导致 3 和 6,4 和 5 位电荷密度减小,故而在 $^1\text{H-NMR}$ 上表现出在 9~8.5 出现 4 个明显的双峰。由于苯的供电作用的影响,导致 1 和 8,2 和 7,10 位的电荷密度增加,故在 $^1\text{H-NMR}$ 上表现出在 7.5~8.5 出现 4 个明显的双峰且在 7.6~7.5 出现一个三峰。取代基苯上 11,12,13,14,15 位的 H 相近,在 $^1\text{H-NMR}$ 上表现出在 7.5 左右。

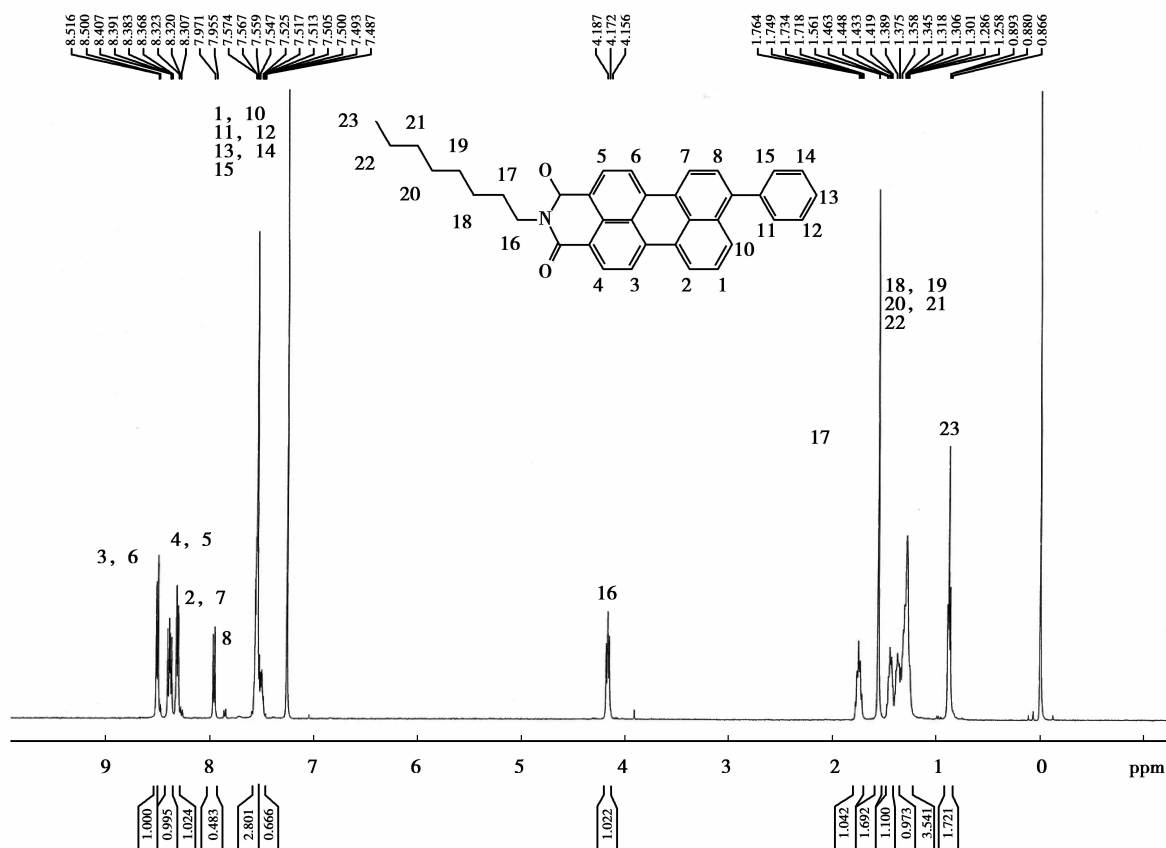


图 5 C1 结构式及 $^1\text{H-NMR}$ 分析

2.2 溶解度

称取 9-苯基-N-正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺(C1)100 mg 放入 5 mL 容量瓶中加入二氯甲烷定容且完全溶解,其溶液呈透明橘黄色,如图 6(a)所示;称取 9-(4-甲氧基苯基)-N-正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺(C2)100 mg 放入 5 mL 容量瓶中加入二氯甲烷定容且完全溶解,其溶液呈透明红色,如图 6(b)所示;称取 9-{4-(二苯基胺基)苯基}-N-正辛基-萘-3,4-二羧酸单酰亚胺(C3)100 mg 放入 5 mL 容量瓶中加入二氯甲烷定容且完全溶解,其溶液呈透明紫色,如图 6(c)。

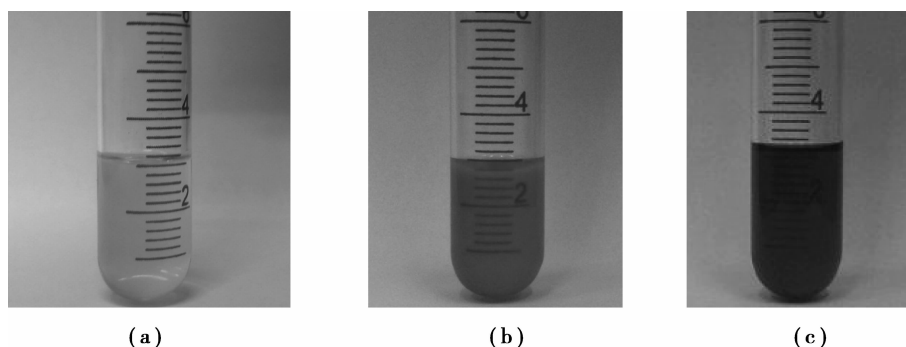


图 6 化合物 C1~C3 在二氯甲烷溶液 ($c_a = 3.92 \times 10^{-3}$ mol/L, $c_b = 3.72 \times 10^{-3}$ mol/L, $c_c = 2.95 \times 10^{-3}$ mol/L)

目标化合物在极性溶剂乙酸乙酯溶解性最好,这是因为乙酸乙酯的极性较二氯甲烷、苯、环己烷的极性要大,故以荧光紫外图谱以乙酸乙酯为化合物的典型溶剂,其次是在二氯甲烷中有很好的溶解性,在非极性溶剂苯和环己烷中也有一定的溶解性;这是因为在9位引入取代基破坏了苊亚胺衍生物的稠环共轭体系的共平面性,使分子之间的大 π 键相互作用大大降低,晶格能也随之降低,从而使目标化合物的溶解性增加。

2.3 紫外-可见光谱分析

将化合物 C1, C2 和 C3 配成 1×10^{-5} mol/L 不同溶剂的稀溶液进行紫外-可见光谱分析,测得化合物 C1-C3 在不同溶剂中的最大吸收波长($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$; nm)和摩尔消光系数(ϵ ; $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),结果如表 1 所示。

表 1 化合物 C1~C3 在不同溶剂中的最大吸收波长($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$; nm)和摩尔消光系数(ϵ ; $1 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

化合物	ϵ (C1)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (C1)	ϵ (C2)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (C2)	ϵ (C3)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (C3)
环己烷	0.506	482	0.303	485	0.283	511
苯	0.431	516	0.421	519	0.419	521
二氯甲烷	0.430	496	0.384	512	0.374	523
乙酸乙酯	0.454	496	0.441	503	0.353	512

从表 1 中可以看出, C1-C3 均有较高的摩尔消光系数,但 C1 均高于 C2, C3, 这是因为引入苯基使得苊类分子具有更大的平面性,故而增强了分子的共轭性,而 C2, C3 由于引入甲氧基与 N, N-二苯基氨基,一定程度上对苊环进行了一定程度的扭曲,苊环平面性遭到破坏,故而吸收强度反而下降。由表 1 可以看出在环己烷,二氯甲烷中 C1 明显高于 C2, C3, 在苯中, 3 种分子的摩尔消光系数相差不大,在乙酸乙酯中 C1 的摩尔消光系数与 C2 相近,这是由于溶剂效应造成的,不同极性溶剂与化合物之间的相互之间的作用不同,特别是溶剂分子与供电基团中的氧原子,氮原子之间静电作用大小不同。在典型溶剂乙酸乙酯中的紫外-可见吸收光谱如图 7 示。在光谱图中可以看到化合物 C1, C2, C3 在 400~550 nm 均有吸收, C3 更是延展到了 600 nm, 这是因为随着引入的基团的供电能力增强,最大吸收波长变长,吸收强度变大;相比于 C1, 由于 C2 和 C3 分别引入了供电基团甲氧基与 N, N-二苯基氨基使其紫外-可见吸收光谱发生红移。

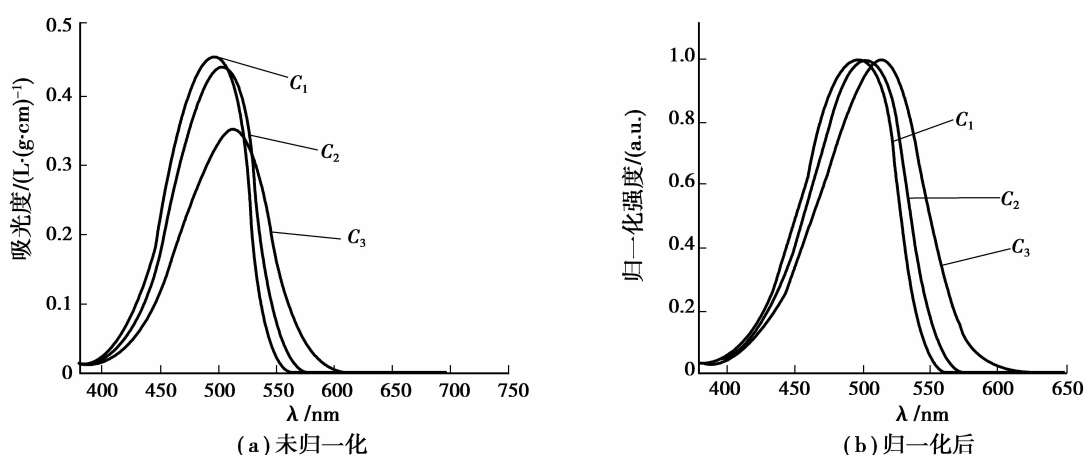


图 7 化合物 C1~C3 在乙酸乙酯($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)中的紫外可见光谱

2.4 荧光光谱分析

将化合物 C1, C2, C3 配成 1×10^{-5} mol/L 不同溶剂的稀溶液进行荧光分析,测定在不同溶剂中的荧光最大发射波长($\lambda_{\text{f}}^{\text{max}}$)其结果如表 2 所示,从表 2 中可以看出,随着取代基供电能力的增加,荧光最大发射波长($\lambda_{\text{f}}^{\text{max}}$)发生红移,这是由于供电基团的影响使苊环上电子云密度增大,分子从基态到激发态的过程中也随

之发生更强的分子内电荷转移,分子内电荷转移过程中会损失部分能量,即发生非辐射跃迁。

表 2 化合物 C1~C3 在不同溶剂中($c=1\times 10^{-5}$ mol/L)的荧光最大发射波长($\lambda_{\text{r}}^{\text{max}}$)

化合物	$\lambda_{\text{r}}^{\text{max}}$		
	C1	C2	C3
环己烷	523	538	566
苯	543	556	596
二氯甲烷	560	579	645
乙酸乙酯	551	565	604

在典型溶剂乙酸乙酯中的荧光光谱图如图 8 所示,在光谱图可以看出,相比于 C1,由于 C2 和 C3 分别引入了供电基团甲氧基与 N,N-二苯基氨基使其荧光发射光谱红移。

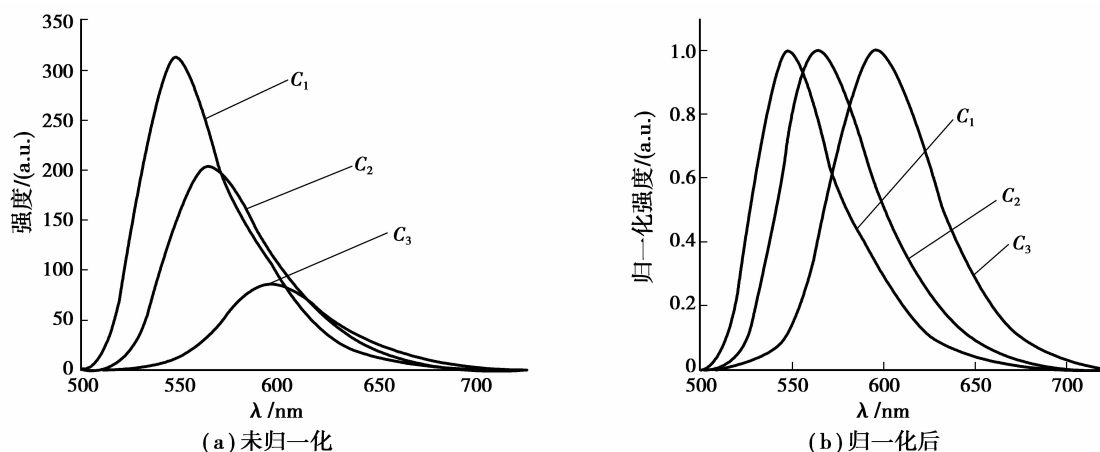


图 8 化合物 C1~C3 在乙酸乙酯
($c=1\times 10^{-5}$ mol/L)中的荧光发射光谱

3 结 论

通过 Suzuki 偶合反应合成了 3 种新型的 9-取代基-N-正辛基-茈-3,4-二羧酸单酰亚胺衍生物:C1,C2 和 C3,其¹H NMR 分析结果表明:合成的产物的结构与目标分子结构相符,反应收率在 70%左右。

引入不同取代基的化合物 C1,C2 和 C3 不仅在极性溶剂乙酸乙酯和二氯甲烷中有很好的溶解性,在非极性溶剂苯和环己烷中也有一定的溶解性,而且很大程度上改变其光学性质:由于 C2,C3 化合物相比 C1 引入了供电基团,从而使得化合物 C2,C3 的紫外-可见光谱和荧光光谱都发生红移。为在现实中太阳能电池,有机发光二极管、光流放大、激光染料、物学方面,荧光探针、纳米材料、液晶显示材料等方面的应用提供更广阔的空间。

参考文献:

- [1] Williams R M, Ivo N V A, Stokkum H M V. Triplet formation by charge recombination in thin film Blends of perylene red and pyrene: developing a target model for the photophysics of organic photovoltaic materials[J]. Physical Chemistry B, 2013, 117: 11239-11248.
- [2] Kim B J, Yu H, Oh J H, et al. Electrical transport through single nanowires of dialkyl perylene diimide[J]. Journal Physical Chemistry C, 2013, 117: 10743-10749.

- [3] Kaur B, Quazi N, Ivanov I, et al. Near-infrared reflective properties of perylene derivatives [J]. *Bhattacharya Dyes and Pigments*, 2012, 92: 1108-1113.
- [4] Ye T, Singh R, Butt H J, et al. Effect of local and global structural order on the performance of perylene diimide excimeric solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 27(5): 11844-11857.
- [5] Benjamin W E, Veit D R, Perkins M J, et al. Sterically engineered perylene dyes for high efficiency oriented fluorophore luminescent solar concentrators [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(3): 1291-1293.
- [6] Dimitrov S D, Durrant J R. Materials design considerations for charge generation in organic solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1): 616-630.
- [7] Luo J, Xu M F, Li R Z, et al. N-annulated perylene as an efficient electron donor for porphyrin-based dyes: enhanced light-harvesting ability and high-efficiency Co(II/III)-based dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2014, 136(1): 265-272.
- [8] Avlasevich Y, Li C, Klaus M. Synthesis and applications of core-enlarged perylene dyes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(19): 3814-3826.
- [9] Mato A F, Quintela J M, Peinador C. Novel naphthyridine-based compounds in small molecular non-doped OLEDs: synthesis, properties and their versatile applications for organic light-emitting diodes [J]. *New Journal of Chemistry*, 2012, 36(8): 1634-1640.
- [10] Kim Y, Oh S J, Lee J, et al. Surgical treatment of dermatomal capillary malformations in the adult face [J]. *Arch Plast Surg*, 2012, 39(2): 126-129.
- [11] Ivlev S, Woidy P, Sobolev V, et al. On tetrafluorobromates (III): crystal structures of the dibromate $CsBr_2F_7$ and the monobromate $CsBrF_4$ [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2013, 639, (15): 2846-2850.
- [12] Chen K W, Fang T C, Chang M J. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of 1-aminoperylene bisimides [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 92 (1): 517-523.
- [13] Perrin L, Hudhomme P. Synthesis, electrochemical and optical absorption properties of new perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) and perylene-3,4:9,10-bis-(benzimidazole) derivatives [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 5427-5440.
- [14] Haluk D, Eevki K S, Slddlk I. Fluorescent macromolecular perylene diimides containing pyrene or indole units in bay positions [J]. *Dyes and Pigments*, 2010, 86(1): 32-41.
- [15] Langhals H, Hofer A. Controlling UV/vis absorption and Stokes shifts in highly fluorescent chromophores by molecular dynamics in targeted construction of dyads [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2012, 77, 9585-9592.

(编辑 张 苹)