



北京大學

碩士研究生學位論文

題目：新型環狀共軛有機化合物的
合成與性質研究

姓 名：白傳江

學 號：10610081

院 系：化學與分子工程學院

專 業：應用化學

研究方向：功能高分子材料

導師姓名：趙達慧 副教授

二〇一〇年六月

版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以任何方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。

新型环状共轭有机化合物的合成与性质研究

摘要

环状共轭有机化合物因为具有刚性共轭骨架结构，能够通过分子间芳香堆积作用形成有序超分子结构，逐渐成为一类新型的有机半导体材料，并在一维纳米线、固体表面的二维分子网状结构、盘状液晶领域有着非常广泛的应用。

本论文涉及的研究内容主要是运用较成熟的钯催化偶联方法，首先合成具有双反应位点、含有三个苯环的低聚苯撑乙炔的合环前体，最后利用“3+3”的双位点偶联合环的方法得到目标的环状共轭苯撑乙炔低聚物。

在六个芳撑基元全为苯环的环状共轭有机化合物合成之后，通过变换分子中芳香片段的结构和烷基侧链的长度，我们进一步设计了另外四种环状共轭分子：将苯环上的侧链由己氧基变为十二烷氧基，或者在分子中引入菲和苯并噻二唑基团。通过对合成路线和反应条件的摸索，我们目前共合成了四种环状共轭分子。

为了减少分子之间偶联而生成芳香片段的链状寡聚物或者聚合物等副产物，我们将原料的浓度保持在 1.0×10^{-3} M 以下，依然只能获得 35% 左右的产率。因为产率较低，产物中混有较多的链状寡聚物杂质，在硅胶色谱柱已经除去绝大部分杂质之后，可以用重结晶的方式获取纯净的大环化合物产品。

此外，本论文中还合成了在 n 型半导体材料领域具有潜在应用的不对称取代的茱二酰亚胺分子，利用变浓度的核磁共振氢谱初步表征了该分子在溶液中的聚集行为，并与对称二取代的茱二酰亚胺分子进行了对比。

关键词：环状共轭有机化合物 π - π 堆积作用 有机半导体 盘状液晶 茱二酰亚胺

Syntheses and Characterizations of Novel Conjugated Macrocycles

Bai Chuanjiang (Applied Chemistry)

Directed by Prof. Zhao Dahui

Macrocycles have found themselves a wide range of applications by forming one dimensional nanowires, two dimensional molecular networks on solid surface, or discotic liquid crystals owing to their shape-persist frameworks. Due to their conjugated structures, aryleneethynylene macrocycles are considered a class of novel organic materials.

In this project we first synthesized a series of aryleneethynylene oligomers with terminal two reactive groups via Pd catalyzed cross coupling reaction. The target aryleneethynylene macrocycles were then obtained through intermolecular couplings of these oligomers followed by an intramolecular ring closure reaction.

After synthesizing the phenethynylene macrocycles with hexyloxy side chain, we designed more analogons shape-persist conjugated aryleneethynylene macrocycles, with dodecyloxy side chains replacing the hexyloxy side chains or by introducing phenanthrene or benzothiadiazole groups to the macrocycles. So far, four of the designed macrocycles have been synthesized and their structures are characterized.

In order to reduce the polymers as byproducts due to cross coupling reactions between aryleneethynylene oligomers with terminal two reactive groups, the concentration of the materials was controlled below 1.0×10^{-3} M and about 35% yield was obtained. As a result of the low yield, the products of macrocycles were mixed with polymers. After the most of the byproducts were removed by silica gel column chromatography, the products of macrocycles were purified by recrystallization.

Also in this thesis, an asymmetrically disubstituted perylene tetracarboxylic acid

diimide was synthesized. The aggregation behavior of this molecule was investigated by ^1H NMR at different concentrations in comparison with a symmetrically disubstituted perylene tetracarboxylic acid diimide.

Keywords: macrocyclic molecules; π - π stacking interaction; organic semiconductors; discotic liquid crystals; perylene tetracarboxylic acid diimide.

目录

摘要	II
ABSTRACT	II
目录	i
第一章 绪论	- 1 -
1.1 有机半导体简介	- 1 -
1.2 共轭芳炔大环化合物	- 2 -
1.3 芳撑乙炔大环分子的合成	- 4 -
1.3.1 三种典型合环方式	- 4 -
1.3.2 模板法合成大环分子	- 5 -
1.3.3 沉淀驱动炔烃复分解合成大环分子	- 6 -
1.4 有机场效应晶体管	- 7 -
1.5 有机环状共轭化合物的盘状液晶性质	- 9 -
第二章 环状共轭分子的合成	- 13 -
2.1 环状共轭分子的合成概述	- 13 -
2.2 环状共轭分子的合成路线	- 18 -
2.3 环状分子的合成步骤	- 21 -
2.3.1 环状分子 MC1 的合成步骤	- 21 -
2.3.2 环状分子 MC2 的合成步骤	- 27 -
2.3.3 环状分子 MC3 的合成步骤	- 32 -
2.3.4 环状分子 MC4 的合成步骤	- 37 -
2.3.5 环状分子 MC5 的合成步骤	- 41 -
2.4 结果与讨论	- 45 -
2.5 研究展望	- 45 -
第三章 茈二酰亚胺类化合物的合成	- 47 -
3.1 茈二酰亚胺概述	- 47 -
3.1.1 茈二酰亚胺的合成方法	- 49 -
3.1.2 茈单酰亚胺的合成方法	- 50 -

3.1.3 茛苳酰亚胺溶解性与结构的关系	- 52 -
3.2 茛苳二酰亚胺类化合物的合成	- 53 -
3.2.1 茛苳二酰亚胺类化合物的合成路线	- 53 -
3.2.2 茛苳二酰亚胺类化合物的合成步骤	- 54 -
3.3 茛苳二酰亚胺类化合物聚集行为研究	- 56 -
参考文献:	- 60 -
附录 本论文合成的最终化合物的核磁共振谱图	- 64 -
致谢	- 73 -

第一章 绪论

1.1 有机半导体简介

无机的半导体器件的发现与发展,引领人们进入了一个信息时代。从上世纪 70 年代末开始,有机光电材料以及有机半导体材料逐渐成为人们关注的热点。有机半导体通常是指导电性介于金属和绝缘体之间、由具有 π -共轭结构的有机分子组成的导电材料。近年来,有机半导体丰富的电学、光学和磁学性质引起了人们广泛的关注和极大的兴趣,有机共轭聚合物除了具有良好的化学、力学性能而得到广泛应用以外,某些有机聚合物还具有丰富的电、光、磁等特性。利用有机共轭聚合物材料的这些性能可以开发多种功能材料和器件。具有电、光、磁等应用功能的有机聚合物材料称为功能聚合物材料。功能聚合物材料的研究及应用在近二十年来取得了迅速的进展,并有良好的发展势头。超大规模集成电路的应用材料也从传统的无机材料(如 Si, GaAs 等)向有机材料发展。有机功能材料作集成电路材料具有许多无机材料不可比拟的优点,如可以大大提高集成电路的集成度等。由无机材料硅做成的计算机芯片其阵列元素的尺度大约为 0.1 微米左右,而由有机材料制成的集成电路,其线度比无机材料小 100 倍,体积比无机材料小 10^6 倍。有机材料的技术性优点也很明显¹:

1. 具有柔性,可以做成大面积器件如软屏幕;
2. 器件制备工艺简便,便于进行溶液加工,不需要超高真空和高温;
3. 分子结构多样,可根据需要进行分子设计,实现功能的多样化;
4. 容易光电集成,可以导电、透明、发光;
5. 可以做分子电子器件(器件单元由单个有机分子设计,尺度约 1 纳米);
6. 可以做超大规模集成电路,尺度低于 0.1 微米,线度为 35 纳米。

有机共轭分子具有良好的分子和分子间的电荷、能量传导能力,是一类较好的有机导体和半导体材料。共轭聚合物由于其合成较为简单,可以方便的进行溶液加工等特点,成为一类重要的有机半导体材料²。在近年来对其研究过程中,人们发现通过调控分子的组装和聚集状态,可以提高电荷和能量在材料中的传导效率,从而有效的提高材料的性能³。因此,通过调控有机共轭分子间超分子自

组装来改变分子的聚集状态,进而提高材料性能的研究工作也逐渐成为研究的热点。

随着材料体系的发展,人们发现有机共轭聚合物材料的光电现象与分子间相互作用以及分子聚集态之间有着密切的关系,在近 20 年的发展历程中,人们设计和开发了大量的材料体系,通过改变材料的共轭主链结构、取代基种类和分子构型,进而控制材料的电子结构、纯度、分子间作用力以及薄膜的表面形貌等,实现对材料光学、电学以及光电转换性质的调控。

1.2 共轭芳炔大环化合物

在芳炔大环化合物的合成过程中,在分子水平上控制分子的大小、形状以及柔韧性等有着很重要的意义;同时,在大环分子结构中引入具有不同电子效应的基团可以赋予化合物更多的特殊性质。

芳撑乙炔大环分子共轭刚性结构可以实现沿着 π 共轭平面轴向的一维自组装⁴,所形成的一维纳米线状结构因其具有独特的光电性质而成为一类重要的有机半导体器件。这类有机纳米线在波导、分子导线、化学传感器以及主客体化学领域具有非常广泛的应用⁵。芳撑乙炔大环分子自组装成纳米线的工艺已经有相应的报道。总结起来,主要有溶剂简单挥发、快速溶液分散、相转移、溶剂退火等方法,针对具体分子还需要根据实际情况摸索出恰当的方法才能生长出规整的纳米线。影响一维纳米线生长的因素有很多,大环分子自身结构的共平面性是决定性因素。一般来说,平面性好的大环分子容易自组装成一维纳米线状结构,平面性较不好的大环分子则需要控制生长条件才能使大环分子有充足的时间排列成热力学最稳定的构象。另一个要考虑的因素是侧链间的横向相互作用,一般来说,减少这种相互作用将有利于大环分子的轴向堆积⁶。

基于芳环作用、功能性官能团、介质、溶液性质等多方面因素,研究各种大环分子的自组装性能以及超分子结构成为近年来的热点⁷。大环分子的刚性骨架中的芳香环容易发生 π - π 堆积作用,导致芳香环堆积的因素主要有范德华力、憎溶剂效应和静电效应。研究表明在溶液表面和内部,溶液对于芳香环堆积都存在很大的影响,同时芳环上功能性取代基的推、吸电子能力对于环堆积也有巨大影

响^{5,8,9}。近年来,含有刚性结构并含有不饱和碳氢主链的大环因为具有的独特性质和潜在应用而受到了广泛的关注。这类大环由芳香环和乙炔撑单元顺序连接而成,具有刚性骨架,可以形成平面的构型。这种结构的优势在于环应力很小并且具有较大的直径厚度比,拥有较大的内环体积,其范围在纳米尺度。固定大环分子的主链结构,对其侧链进行修饰,或者在分子结构中引入不同功能性的基团将会使大环分子具有新的性能。同时,相对于大环分子的骨架,支链的取向对大环的形态和性质也将产生重要的影响^{4,10}。

从 20 世纪 90 年代以来,芳炔类大环化合物的发展十分迅速,大环分子在作为功能分子方面的巨大潜力引起了超分子化学家和材料学家的极大关注和重视^{5,11}:在分子自组装形成特定的超分子结构、分子的特殊取向排列、作为分子电子器件和纳米材料等方面具有很大的优越性,可以用作金属有机化学的配体、包容客体分子的主体¹²⁻¹⁴以及网状材料的前体。

芳炔类大环化合物具有大的平面共轭 π 电子体系,其平面间 π - π 堆积作用使其具有了规整的立体结构和非常规整的较大的纳米孔洞,可在芳环上多个特殊位置引入官能基团,影响环与环的 π - π 共轭效应⁵,使得芳炔类大环具有很多特殊的性质和很好的应用前景:

1. 在溶液中长程有序自组装⁷,并且在气-液界面组装成单分子层 LB 膜¹⁵;
2. 可形成管状盘状液晶,也就是分子管道^{5,16};
3. 结晶态是高度有序的有机沸石结构,可形成多孔的固体有机物^{4,5};
4. 一般可以溶解于普通溶剂中,便于进行光电器件的溶液加工;
5. 在芳香环单元上引入不同侧链,或将部分芳香环换成杂环芳香族化合物,可以调控芳炔类大环化合物的聚集行为和光电性能;
6. 具有很好的光电性质^{5,17},可在光电材料和纳米功能材料中得到广泛应用。

环状共轭分子具有不同于一般线形分子的特殊性能,刚性的大环分子由于分子骨架的刚性限制了分子内部的自由运动,使得分子之间的 π - π 堆积作用和疏水作用被放大^{6,7},因而这类化合物具有明确的空间构象。离域于大环或部分片段平面上的 π 电子使得大环之间有相对较强的作用力而倾向于形成面对面的自组装结构,这种结构有利于电荷在主体材料中的传输。在非极性溶剂中,憎溶剂效应使得芳环之间有效地堆积,使得分子的吸收发射光谱和荧光光谱发生变化。刚性

大环分子由于其在超分子化学、主客体化学^{8,11}和材料科学中的独特性质而逐渐成为人们研究的焦点^{5,7,11}。

1.3 芳撑乙炔大环分子的合成

芳撑乙炔大环分子因其良好的共轭刚性结构而成为一类潜在的有机半导体材料。近年来,芳撑乙炔大环分子越来越受到化学界和材料学界的关注。与其它柔性链组成的大环分子不同,刚性骨架的大环分子由于其有限的振动和转动自由度而成为一类重要的超分子自组装构筑单元⁵。

芳炔类共轭大环的合成主要涉及芳环和炔基以及炔基与炔基之间的偶联反应,芳环和炔基的偶联目前普遍采用的是Pd催化的Sonogashira偶联反应以及使用炔铜的Stephens-Castro 偶联反应;炔与炔之间的连接主要是铜盐催化的Eglinton偶联反应或Cadiot-Chodkiewicz 偶联反应¹⁸等。

1.3.1 三种典型合环方式

人们不断总结和研究不同的合环方式,归纳起来主要有以下三种方法:

(1) 一步关环方法合成共轭大环分子:

在三十多年之前,科学家们¹⁹就已经开始尝试使用含有一个苯环和一个炔键的单体进行关环,合成六元的邻位苯炔结构大环(图1.1)。尽管这种一步关环方法的反应产率极低,只有4.6%,而且反应中存在链增长的竞争反应,不便于提纯,但是毕竟开拓出一条合成类似大环的可行之路。

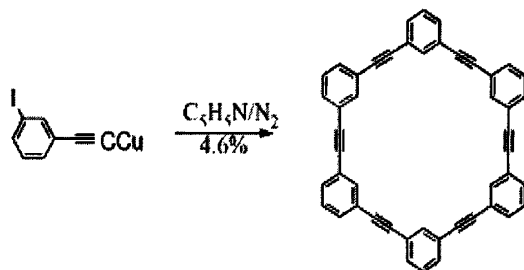


图1.1 一步关环方法合成共轭大环分子¹⁹

- (2) 含双官能团寡聚物的分子内关环方式；
- (3) 多个寡聚物的分子间关环方式。

以上合环方式将在本论文第二章展开详细叙述。

分子内关环方式是通过精确的结构控制，合成出一系列共轭芳炔大环化合物。这种分子内关环的优点在于，它大幅度地提高了关环产率，可以达到70 % 以上²⁰。相对于一步关环的方法，分步合成寡聚物的方法有利于精确控制共轭芳炔大环分子的环大小，并且对苯环上的官能基团基本没有影响，同时控制寡聚物中苯环邻、间、对的位置可以决定共轭芳炔大环分子的形状。但是，这种方法也有其缺点：关环的前体寡聚物合成涉及到保护、偶联和去保护等过程，导致合成十分繁琐和费时。

1.3.2 模板法合成大环分子

1999 年, Höger 等人⁷利用模板法合成两亲性大环(图1.2)，其环内带有羟基基团, 不仅产率高而且巧妙地引入了极性官能团, 并使其在反应过程中不被破坏。

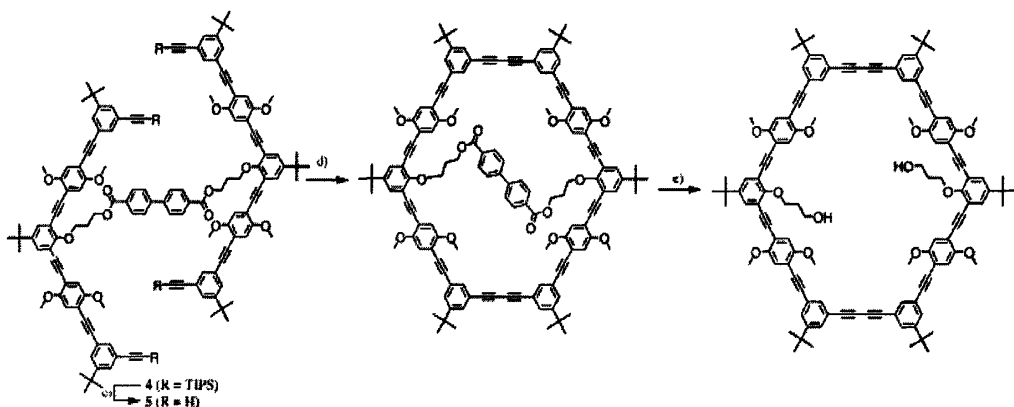


图1.2 模板法合成两亲性大环⁷

尽管苯环-乙炔寡聚物的刚性结构使得分子内关环产率较高，但是繁琐的合成和仍然不尽如人意的产率使得人们在合成方法上不断探索。模板法合成大环分

子的一般的合成方法是，在共价键模板上先通过反复增加合成半环，然后通过炔-炔偶合反应关环，并在特定条件下消去模板。

模板合成的优点在于：(1) 合成前体寡聚物的重复单元相对较少，使得前体的合成不像分子内合环那么繁琐；(2) 同时相对于分子间关环，模板合成使得分子间的关环更有利，具有相当高的产率；(3) 利用寡聚物片断的长度和数目，通过附着、环化和去附着反应可以方便地控制环的大小。

1.3.3 沉淀驱动炔炔复分解合成大环分子

过去炔炔复分解反应很少用于实际合成大环分子，原因主要在于生成的乙炔副产物易溶于溶剂中，导致反应很快达到平衡，大环分子产率极低，虽然通过提高反应体系真空度可以提高产率，然而最高也只能达到20%。然而，如果将末端炔氢换成如图所示的6-苯羰基联苯基，则副产物可以在常温常压下从溶剂中聚集沉淀出来，这样不仅有利于副产物杂质的除去，更可以促使平衡向反应正方向移动，从而使原料反应完全。通过沉淀驱动的炔炔复分解反应可以以高达84%的产率合成四元大环²¹（图1.3）。

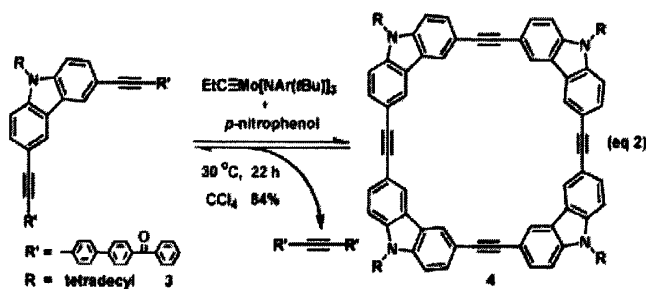


图1.3 运用沉淀驱动的炔炔复分解反应合成四元芳撑乙炔大环分子²¹

尽管这种合成方法在众多合环反应方法中产率较高，但是这种方法只适用于对称大环分子的合成，对于不对称的大环分子，采用寡聚物分子内合环的方法效率更高。

1.4 有机场效应晶体管

本论文中设计合成的芳炔大环化合物是潜在的 p 型半导体材料，花二酰亚胺类化合物是传统的 n 型半导体材料，我们计划通过对目标分子在溶液中的自组装体进行光电器件的测试，其中场效应晶体管是通过调节栅极电压来控制源漏极之间电流大小的一种有源器件。以有机半导体材料制备的有机场效应晶体管具有如制备工艺简单、成本低和柔韧性好等优点，可被用作智能卡、电子商标、存储器、传感器和有源矩阵显示器等领域。有机场效应晶体管因具有以下几个突出优势而受到研究人员的极大重视：材料来源广、可与柔性衬底兼容、低温加工、适合大批量生产和低成本等。

按源漏极和半导体层的位置关系和器件制备工艺过程，有机场效应晶体管可以分为两种结构（图 1.4）：顶接触（图 1.4a）和底接触（图 1.4b）。

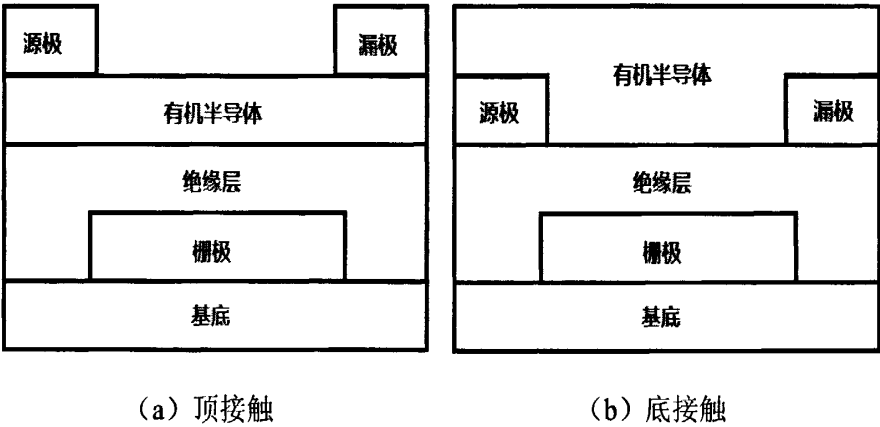


图 1.4 两种典型 OFET 结构示意图²²

场效应晶体管工作原理是：通过栅极电压 V_{GS} 来调控源漏电流 I_{DS} ，当栅极加上电压时，半导体与绝缘层界面的载流子浓度升高，源漏电流 I_{DS} 增加，晶体管处于“开”态；当栅极电压为零时，源漏电流 I_{DS} 很小，晶体管处于“关”态，“开”态和“关”态下的源漏电流比 I_{on}/I_{off} 定义为开关比，它与反映载流子迁移能力的场效应迁移率 μ 都是评价有机场效应晶体管性能的两个关键指标，两者越高越好。

自 1986 年报道第一个有机场效应晶体管以来²³，有机场效应晶体管的研究得到快速发展，并取得重大突破。近年来，有机场效应晶体管制备技术逐步由工艺复杂、高成本向工艺简单、低成本方向发展；有机半导体材料的主要指标载流子迁移率已经接近或达到了非晶硅的水平($1.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。

按有机场效应晶体管载流子的传输性质也可分为两种：一种是半导体层中空穴为主要载流子的 p-沟道场效应晶体管，另一种是电子为主要载流子的 n-沟道场效应晶体管。从能级结构来看，n 型材料有高的电子亲和势 (Electronic affinity, E_A) 和低的最低未占有轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 能级，以利于接收电子；p 型材料有低的电离势 (Ionization Potential, IP) 和高的最高占有轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)，以利于接收空穴。有机电荷传输材料发展至今，p 型材料种类繁多而且性能较好，但是 n 型材料品种稀少且电子迁移率与 p 型材料相比存在较大差距，还存在着稳定性差的问题，这都是影响有机半导体发展的瓶颈。

在有机电学材料方面，盘状液晶分子具有特殊的优势。首先盘状液晶分子能够在体相和界面都能够实现从分子尺度到宏观尺度几个距离数量级上的有序性。同时盘状液晶分子能够对于界面和体相的缺陷实现自我修复的功能。通过简单的热退火的过程，能够观察到自发形成较大区域的单畴结构，从而可以使有机半导体材料具有更好的电荷传输效率。

六苯并蒽分子作为一种在本征的电荷迁移率方面具有优异表现而受到人们的广泛关注。如图 1.5 所示的六苯并蒽分子在 46 °C 以下表现出液晶的性质，同时在从各向同性态降温的过程中，能够实现在一个较大区域范围内的单畴结构，这种性质对于构筑电学器件具有十分重要的意义²⁴，盘状液晶能够组装成柱状结构，有利于载流子的传输，为其在有机场效应晶体管中的应用提供了前提条件。

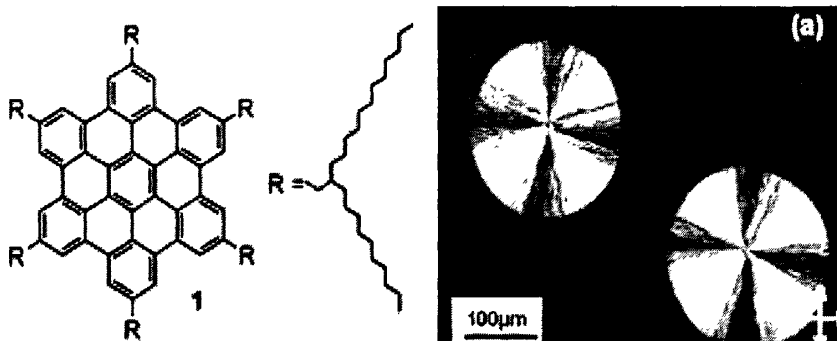


图 1.5 六苯并蔻分子在 46 °C 以下表现出液晶性质²⁴

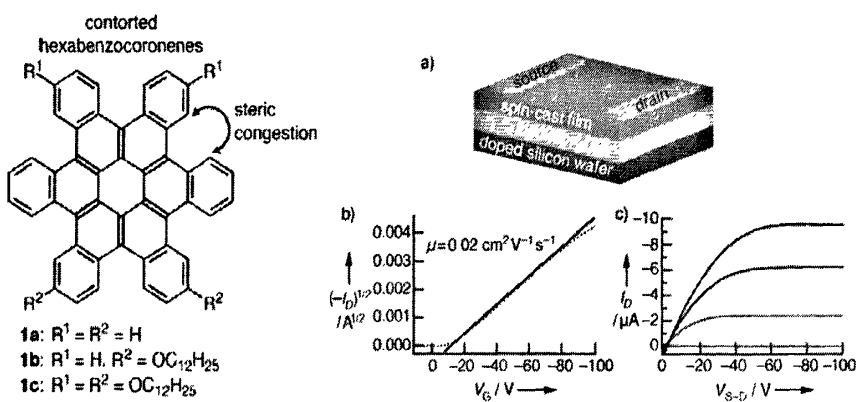


图 1.6 非平面六苯并蔻分子的结构和器件结果²⁵

当将六苯并蔻分子的结构稍微加以改进，可以得到苯环之间具有扭转角的六苯并蔻分子（图 1.6）。这种分子能够方便地通过旋涂的方法，得到能够用于器件测量的膜的结构。通过测量这种物质的器件结果，发现这种分子能够实现 $0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率，成为一种具有新型共轭结构的光电材料²⁵。

1.5 有机环状共轭化合物的盘状液晶性质

对芳撑乙炔大环分子在三维尺度上的自组装行为的研究主要集中在其液晶

性质的研究上面。早在 1977 年,研究者就发现共轭刚性分子通过轴向的 π 相互作用形成柱状堆积相,从而具有液晶性质²⁶。这类液晶被称为盘状液晶(discotic liquid crystal)。具有液晶性的大多数物质,一般都是由细长棒状或扁平片状分子结构的有机化合物构成的。盘状分子也可能呈现液晶态,De Gennes 在他著名的《液晶物理学》一书中就曾预言圆盘状分子可以形成液晶相。

Chandrasekhar 等²⁷于 1977 年首次报道了盘状液晶分子的合成与表征。此后大量的工作集中于各种结构盘状液晶的合成与表征。随着大量研究工作的积累,人们对盘状液晶分子的结构和性质的理解也日益深入,甚至将盘状液晶的概念扩展到聚合物²⁸及生物体系²⁹当中。研究发现,被引入聚合物的主链或侧链的盘状液晶结构仍保持了其独特的电、磁特性²⁸。由于盘状液晶分子具有特殊的性能,揭示其构效关系的研究既具有很高的理论意义,又具备潜在的实际应用价值。

盘状液晶可以形成它所独有的柱状相结构。在柱状相中,体系的分子排列具有一维有序性,同时由于盘状液晶基元本身的 π 电子共轭性,沿分子柱轴的方向就形成了准一维的共轭性电子云分布。这样的特殊结构特点使盘状液晶材料成为当今有机光电子材料领域的一个研究热点。

盘状液晶分子主要形成以下两种不同的相态³⁰⁻³²:

1. 向列相 N (Nematic phase)

(1) 盘状向列相 N_D (Nematic-discotic phase)

类似于棒状分子,在 N_D 相中,盘状分子仅具有方向上有序性,分子法线大体上指向同一方向,但分子质心却是无序的(图 1.7 a)。

(2) 旋转盘状向列相 N_D^* (Chiral nematic-discotic phase)

这种相态主要存在盘状向列相液晶和手性液晶混合物中或手性盘状液晶(图 1.7 b)中。

(3) 柱状向列相 N_{Col} (Nematic-columnar phase)

盘状分子彼此堆积成柱状,但柱子之间无二维有序性(图 1.7 c)

2. 柱状相 Col (Columnar phase)

柱子之间呈二维有序排列形成柱状相,用 Col 来表示。柱状相又包括分子堆砌的有序(ordered)和无序(disordered)两种情况,以及不同的二维点阵的对称性,如:六方(hexagonal),四方(rectangular)等。盘状液晶相结构见图 1.4。

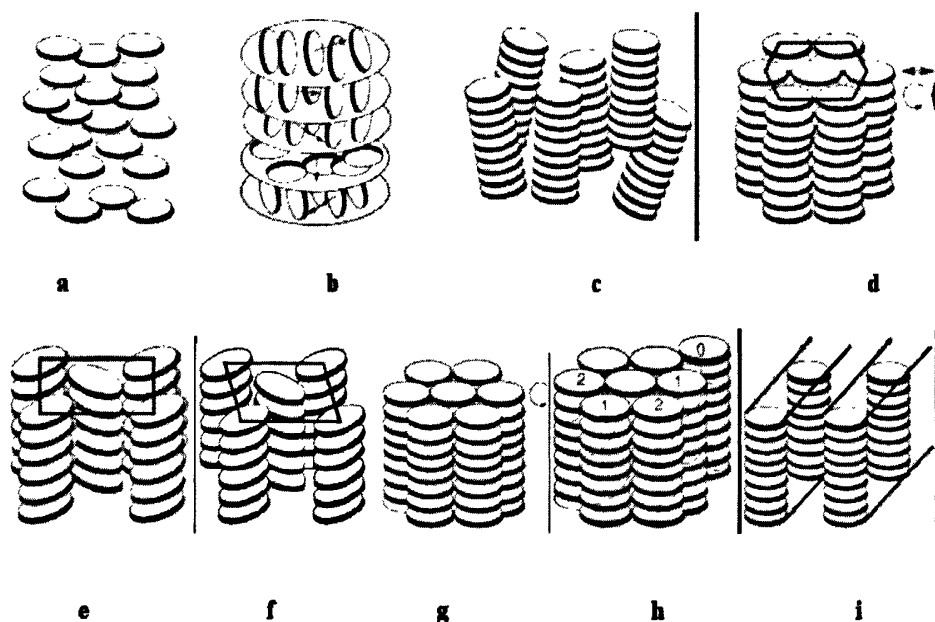


图 1.7 几种主要的盘状液晶相分子堆积示意图³⁰

- (a) nematic-discotic phase, N_D ;
- (b) chiral nematic-discotic Phase, N_D^* ;
- (c) columnar phase, N_{Col} ;
- (d) hexagonal columnar phase, Col_h ;
- (e) rectangular columnar phase, Col_r ;
- (f) columnar oblique phase;
- (g) columnar plastic phase, Col_p ;
- (h) helical phase, H ;
- (i) columnar lamellar phase.

除了以上几种常见的相态以外,分子在实际形成液晶态时还能够组成更复杂的新型液晶态。盘状液晶一般是由平面或者接近平面的刚性部分以及周围的多条柔性链共同组成的,本论文中所设计的共轭芳炔大环分子就是这样的一类化合物,他们很可能具有盘状液晶的性质。

基于共轭结构的刚性大环化合物,由于其在分子的自组装方面的优势越来越

受到人们的重视。Moore教授等人^{20,33-35}在研究芳炔类大环时发现,溶剂的选择对于分子的自组装行为的进行,具有很大的影响。在环己烷的溶剂中,大环分子倾向于形成具有相互缠结的纳米纤维线状结构。同时在分子本体的体系中,大环分子也倾向于和盘状分子一样形成液晶相。同时刚性大环由于其内部具有特定的空腔,使得分子能够在二维尺度上形成具有空穴的网络结构,通过调节侧链的结构和长度,还能在基底表面上形成不同的排列图案³⁶。同时由于大环分子共轭结构上头尾相连的性质,使得分子在结构、共轭和极化效应上具有独特的优势,并且可以通过调节刚性核与侧链的结构调控环状化合物的聚集状态和液晶性质³⁷,因此在双光子吸收等光电材料方面 also 具有重要的潜在价值。

第二章 环状共轭分子分子的合成

2.1 环状共轭分子的合成概述

大环化合物是一类具有环状结构的化合物，其独特的环状结构使它具有不同与一般线形分子的特殊性能。一般而言，刚性大环分子由于其在超分子化学，主客体化学和材料科学中的独特性质而逐渐成为人们研究的焦点^{7,38}。

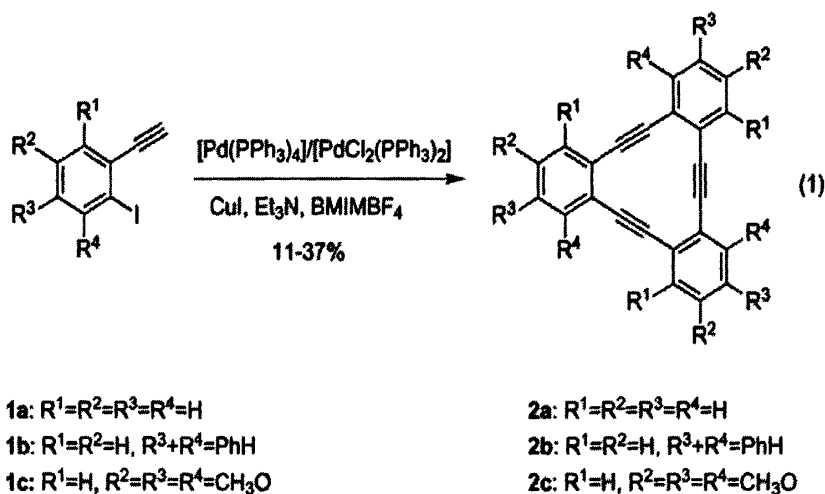


图 2.1 重复单元一步反应合环³⁹

刚性大环化合物具有很多独特的性能，但合成上的高难度和低产率在很大程度上制约了人们对于这类化合物的深入研究。J. S. Moore 教授等人⁵对于苯撑乙炔类分子的大环合成进行了深入的研究。一般分为以下三种方法：（1）如图 2.1 所示，从大环中单一的重复单元一步反应得到最终产物¹²，原料相对简单易得，反应总体步数少，但反应过程中不可避免会生成大量的副产物包括线形，环形的寡聚物以及高聚物，使得产率很低。（2）如图 2.2 所示，双分子偶联合环，将大环分子分成两个片段，分别对两个片段进行合成后，双分子偶联合环得到大环分子，这种方法得到的产率较高。（3）如图 2.3 所示，逐步合成大环分子，通过引入正交保护基团选择性的脱去保护而留出活性反应位点，逐步的进行反应，合成大环前体，最后合环得到产物。这种方法得到的产率最高，并且可以合成对称性

低的大环分子，但是需要通过多步的保护与脱保护的反应，合成路线较长。

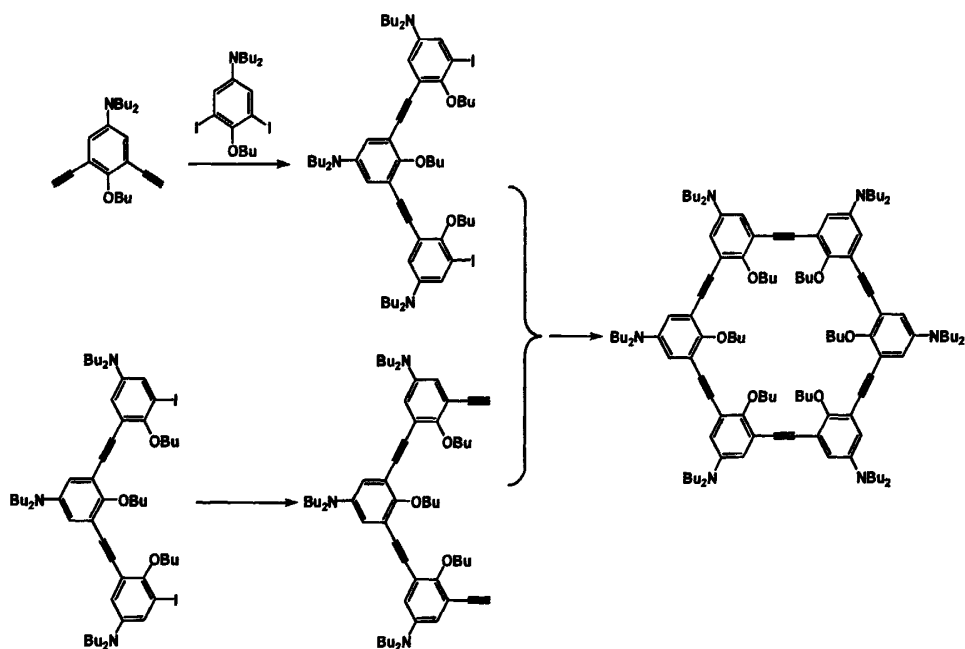


图 2.2 双分子偶联合环

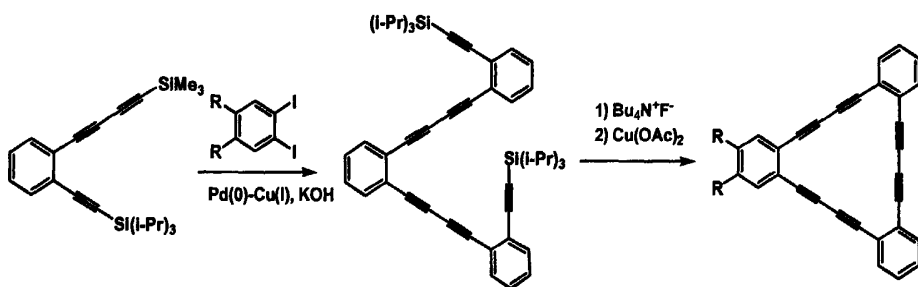


图 2.3 逐步合成长链分子合环

本论文中运用较成熟的 Pd 催化偶联方法，首先合成具有双反应位点的三芳香片段的合环前体，最后利用“3+3”的双位点偶联合环方法得到最终的环状分子。

合成过程中主要利用了由 Pd/Cu 混合催化剂催化的末端炔烃与 sp^2 型碳的卤化物之间的交叉偶联反应，通常被称为 Sonogashira 反应，其反应机理如图 2.4。

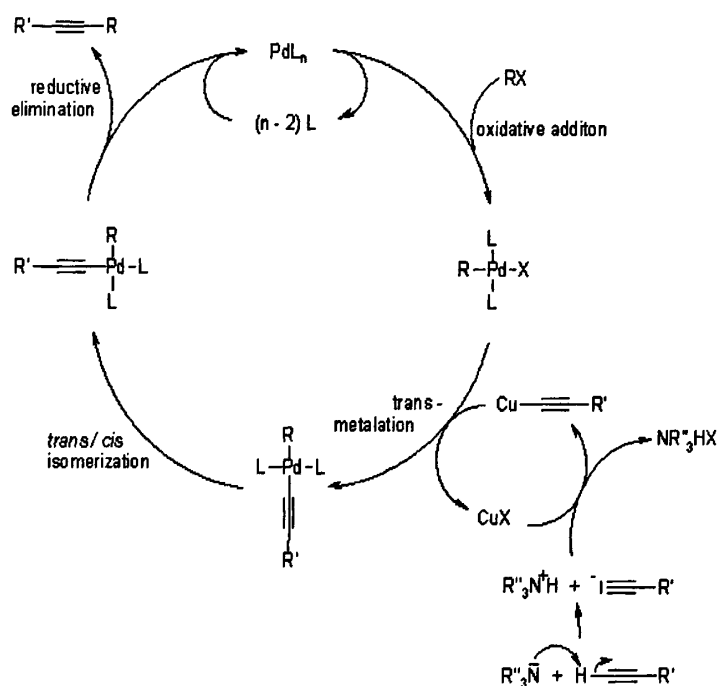


图 2.4 Sonogashira 反应的机理

这一反应最早在 1975 年由 Heck⁴⁰, Cassar⁴¹ 以及 Sonogashira⁴² 等独立发现。经过三十多年的发展, 它已逐渐为人们所熟知, 并成为了一个重要的人名反应。目前, Sonogashira 反应在取代炔烃以及大共轭炔烃的合成中得到了广泛的应用, 从而在很多天然化合物、农药医药、新兴材料以及纳米分子器件的合成中起着关键的作用⁴³。在通常条件下 Sonogashira 反应对于活泼卤代烃(如碘代烃和溴代烃)具有较好的反应活性; 但对于氯代烃其活性通常较低, 从而要求的反应条件较为苛刻。而且, 当炔烃上取代基为强吸电子基团时, 即使对于活泼卤代烃 Sonogashira 反应活性也将明显降低⁴⁴。其次, Sonogashira 反应通常要求严格除氧, 以防止炔烃化合物自身氧化偶联反应的发生, 从而有利于反应向所期待的方向进行⁴⁵。

我们首先设计了苯撑乙炔大环分子 **MC1** (图 2.5), 在侧链为己氧基、六个芳撑基元全为苯环的环状共轭有机化合物合成之后, 通过变换分子中芳香片段的结构和烷基侧链的长度, 我们进一步设计了另外四种环状共轭分子: 将苯环上的

侧链由己氧基变为十二烷氧基, 或者在分子中引入菲和苯并噻二唑基团。菲比苯具有更大的共轭平面, 我们希望通过菲结构的引入能够使大环分子具有更好的堆积效果。通过已经合成的大环化合物的初步表征, 我们发现带有十二烷氧基的大环化合物结晶性不如带有己氧基的大环化合物, 而且带有己氧基的大环化合物已经具有了足够的溶解度, 适合进行合成以及硅胶色谱柱分离提纯等实验。因此, 我们设计的引入菲和苯并噻二唑基团的大环分子都是以己氧基为侧链的。苯并噻二唑是一种具有吸电子效应的芳香环, 可以有效降低 LUMO 和 HOMO 轨道之间的能隙宽度⁴⁶, 我们希望通过引入苯并噻二唑的结构可以改善大环化合物的半导体性能。同时由于芳炔大环分子具有刚性平面结构, 它们很可能具有盘状液晶的性质。

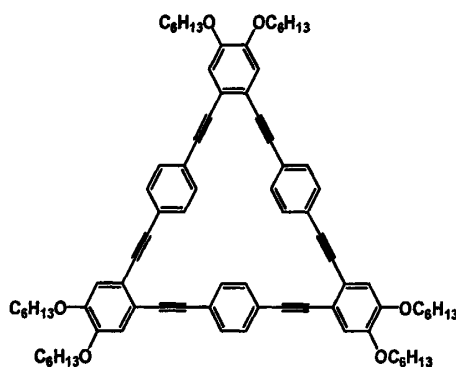


图 2.5 苯撑乙炔大环分子 MC1

对于 Pd 催化的 Sonogashira 反应而言, 卤代芳香烃上面 I 反应位点比 Br 反应位点的反应活性要高, 而且端基炔烃反应位点如果连有吸电子基团会降低其反应活性, 所以在进行合成路线的设计时要充分考虑以上因素。由于我们采用的合成原料和部分合成中间体的化学稳定性不同, 又出于对三芳香合环前体之间的偶联合环的反应效率的考虑, 我们设计出了合理的合成大环分子的路线, 通过对合成路线和反应条件的摸索, 我们目前共合成了其中四种环状共轭分子。

现已合成的有机环状共轭分子有化合物 MC1, MC2, MC3, MC4, 所有分子如图 2.6 所示, MC5 具体的合成策略还在进一步探索中。

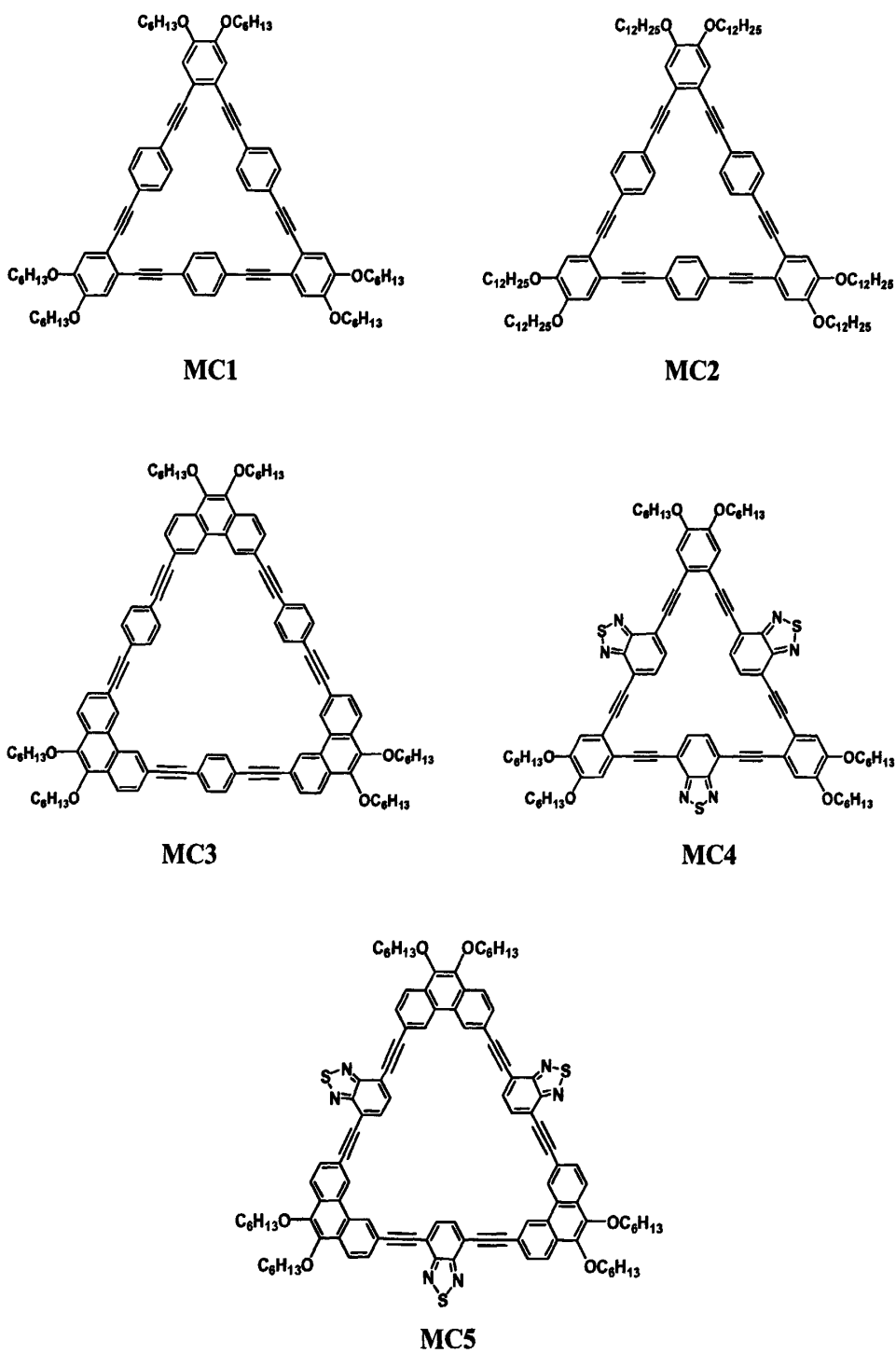
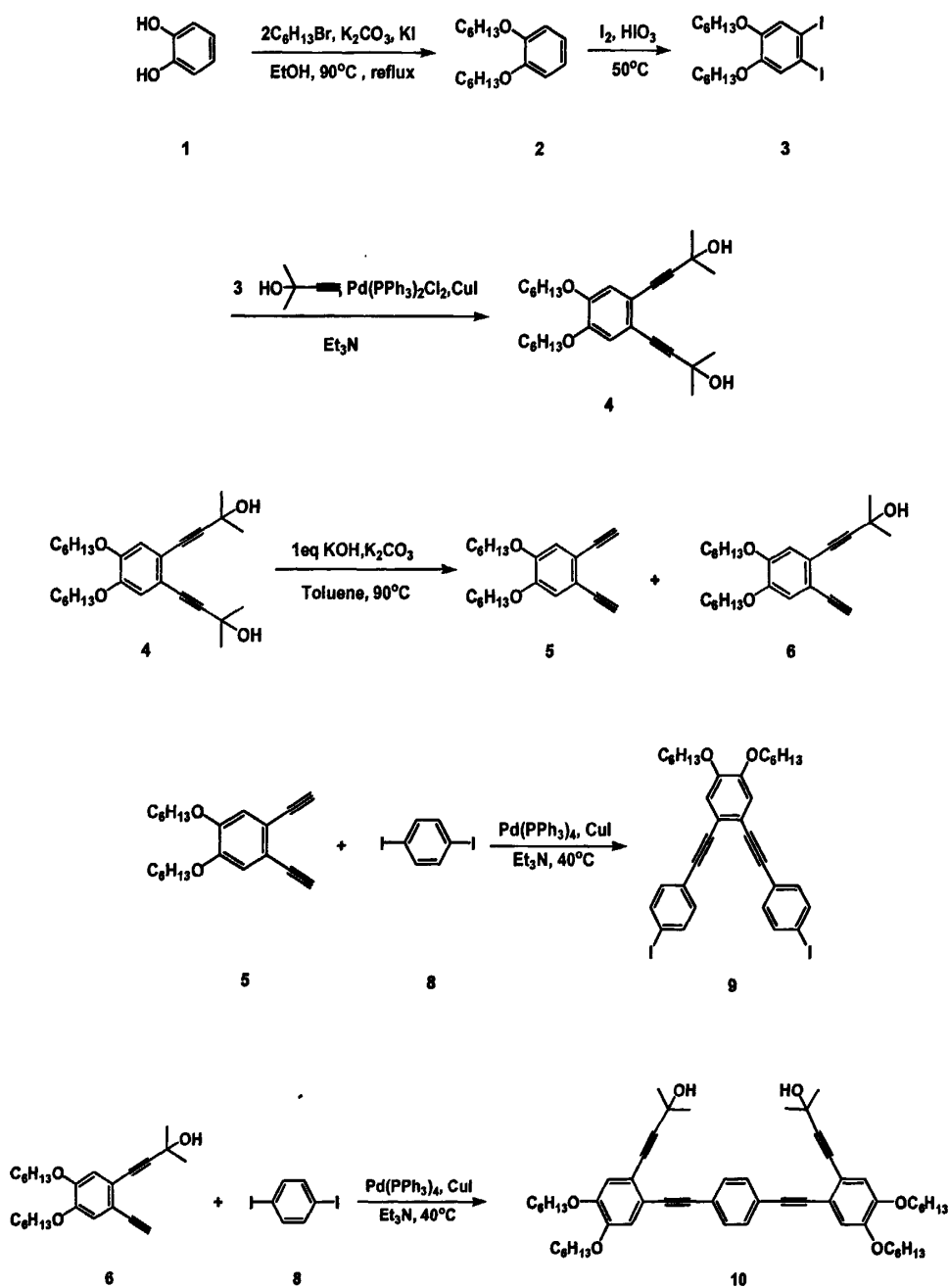


图 2.6 MC1- MC5 分子结构

2.2 环状共轭分子的合成路线

以化合物 **MC1** 为例, 介绍一下环状分子的合成路线如图 2.7。分子 **MC2**, **MC3** 的合成策略与之类似。



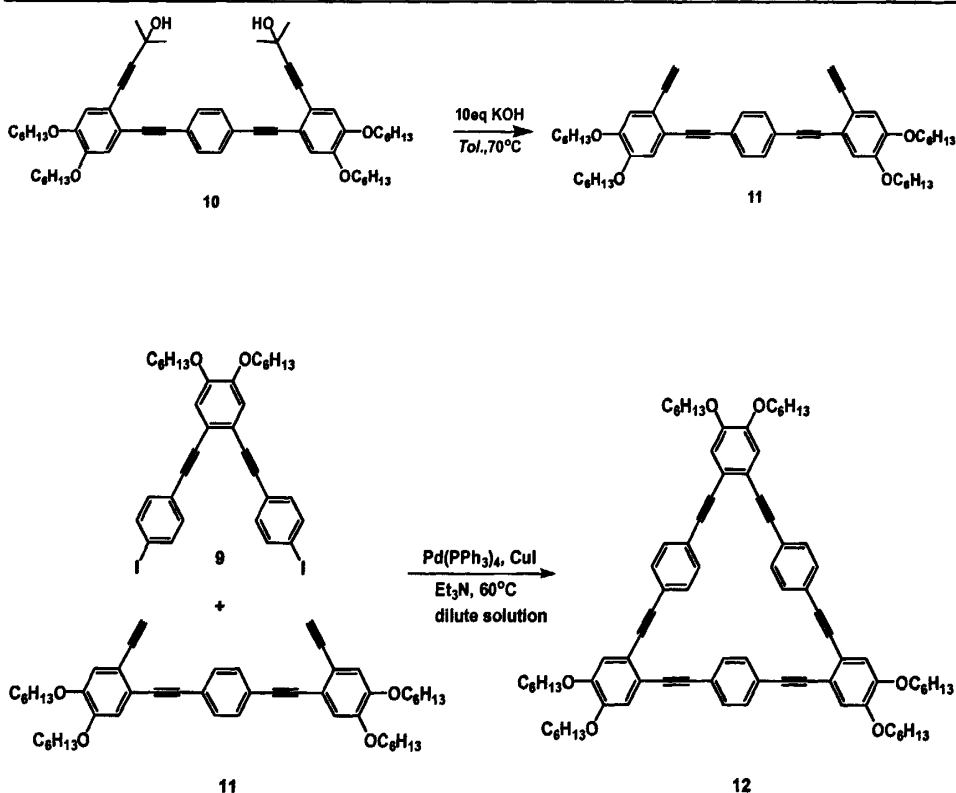
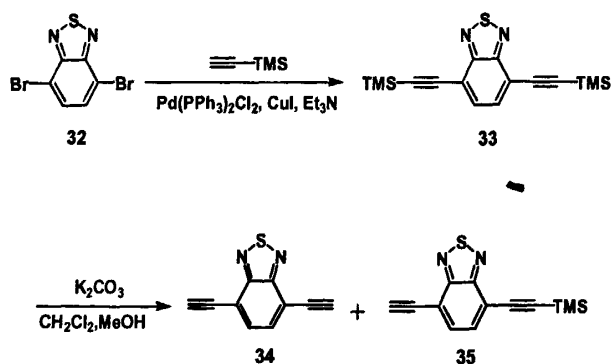


图 2.7 环状分子 MC1 的合成路线

分子 **MC4**, **MC5** 由于原料的不同以及中间体的稳定性考虑, 采取了不同的合成策略, 这里以已经合成的 **MC4** 分子为例说明一下合成路线, 如图 2.8 所示。



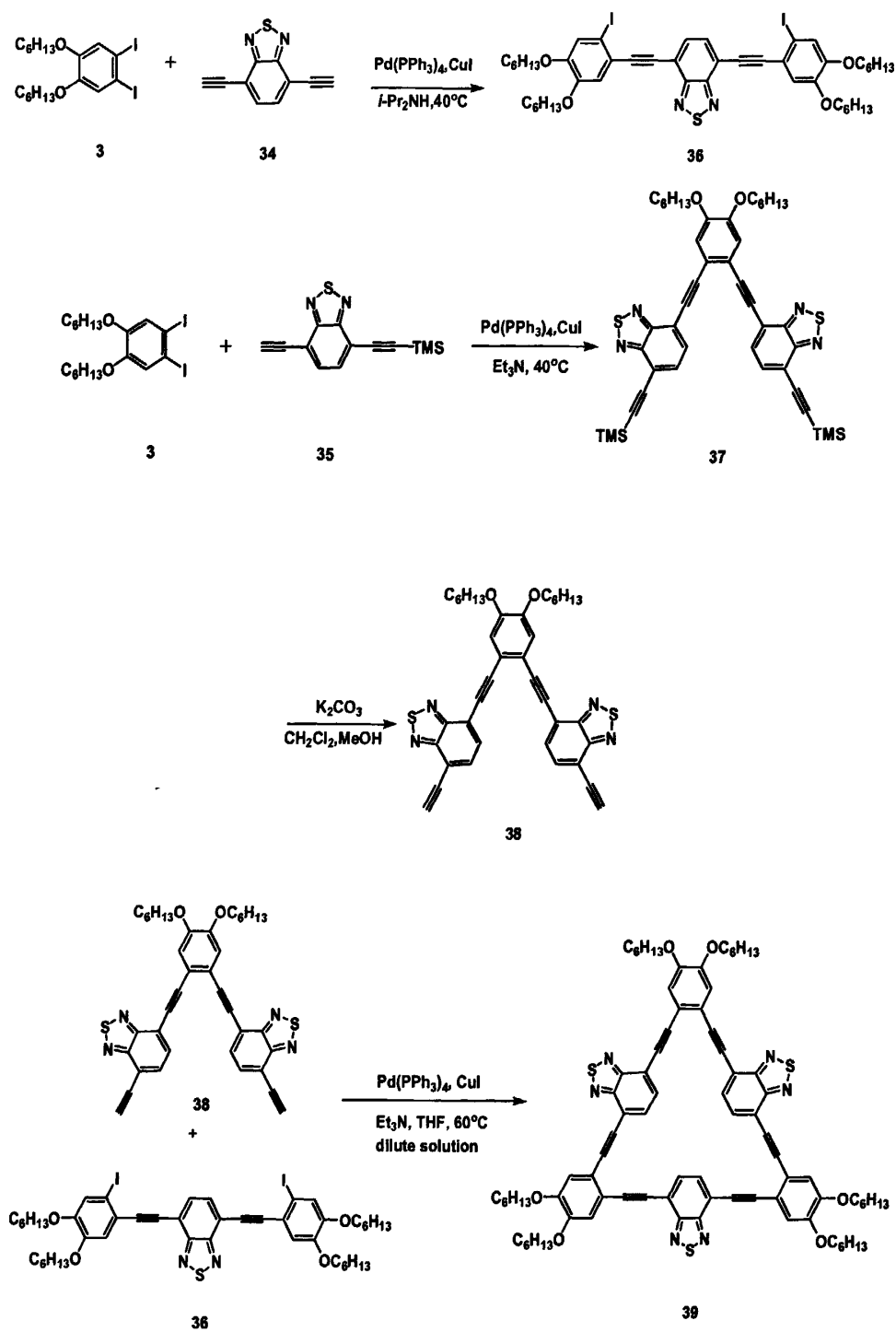
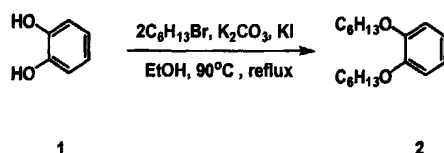


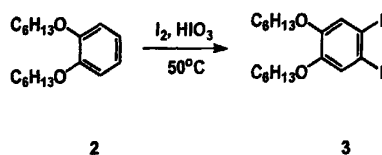
图 2.8 环状分子 MC4 的合成路线

2.3 环状分子的合成步骤

2.3.1 环状分子 MC1 的合成步骤



1,2-bis-hexyloxy-benzene (2): 在 500 mL 圆底烧瓶中加入邻苯二酚 (1) (5.62 g, 51.0 mmol), K_2CO_3 (16.89 g, 122.4 mmol) 和 KI (0.847 g, 5.10 mmol), 加入 150 mL 乙醇作溶剂, 搅拌下加入正溴十二烷 ($\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$) (25.69 g, 122.4 mmol), 在氮气球保护下反应 48 小时, 油浴温度保持 95°C 使乙醇保持回流状态, 反应溶液由最初的白色悬浊液逐渐变黑, 最后变成棕色。反应停止以后, 首先蒸出乙醇, 适量水溶解固体, 然后用 CH_2Cl_2 重复萃取三次, 萃取液用稀盐酸和饱和食盐水洗涤至中性, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出 CH_2Cl_2 , 粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 7:1 \sim 4:1, \text{v/v}$), 得到浅黄色油状液体 (13.21 g, 93%)。

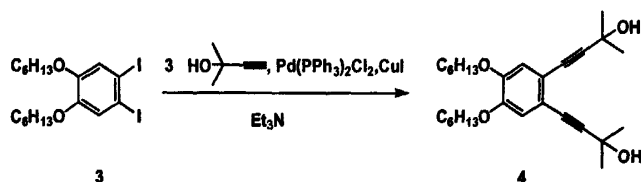


1,2-Bis-hexyloxy-4,5-diiodo-benzene (3): 在 250 mL 圆底烧瓶中加入化合物 2 (3.65 g, 13.11 mmol) 和 I_2 (2.93 g, 11.54 mmol), 加入 20 mL 乙酸、20 mL 氯仿、10 mL 去离子水和 2 mL 浓硫酸, 油浴加热至 50°C , 搅拌下加入分三次加入 HIO_3 (1.02 g, 5.77 mmol), 每隔 15 分钟加入一次, 油浴温度保持 50°C 反应 48 小时。反应停止以后, 首先加入 30% (w/w) 的 Na_2SO_3 水溶液直到溶液由紫黑色变成浅黄色, 继续搅拌 30 分钟。然后分离出有机相并用 100 mL 蒸馏水洗涤两次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到浅

黄色油状液体 (5.56 g, 80%)。

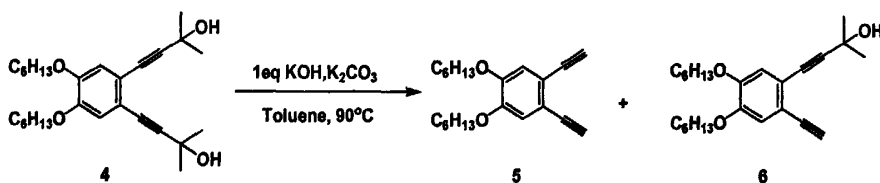
TLC (PE/ CH_2Cl_2 , 10:1) $R_f = 0.5$;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.25 (s, 2H), 3.92 (t, 4H, $J = 6.6\text{Hz}$), 1.79(m, 4H), 1.2-1.5 (m, 12H), 0.90 (t, 6H, $J = 6.9\text{ Hz}$)。



4,4'-(4,5-bis(hexyloxy)-1,2-phenylene)bis(2-methylbut-3-yn-2-ol) (4): 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 3 (7.18 g, 13.54 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{Pd}(\text{II})$, 190 mg, 0.27 mmol), 碘化亚铜 (46 mg, 0.27 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 2-甲基丁-3-炔-2-醇 (4.0 mL, 40.6 mmol) 和 60 mL 除氧 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用 100 mL 乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用 100 mL 饱和 NH_4Cl 水溶液和 100 mL 饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 在真空条件下旋干得到灰白色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{EA} = 2:1$, v/v) 得到白色固体 (237 mg, 95%)。

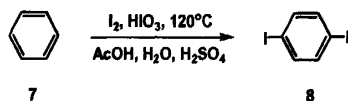
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.85 (s, 2H), 3.93 (t, 4H, $J = 6.4\text{Hz}$), 2.19(s, 2H), 1.78(m, 4H), 1.62(s, 12H), 1.2-1.5(m, 12H), 0.90(t, 6H, $J = 6.4\text{Hz}$)。



1,2-Diethynyl-4,5-bis-hexyloxy-benzene (5) 和 4-(4,5-bis(dodecyloxy)-2-

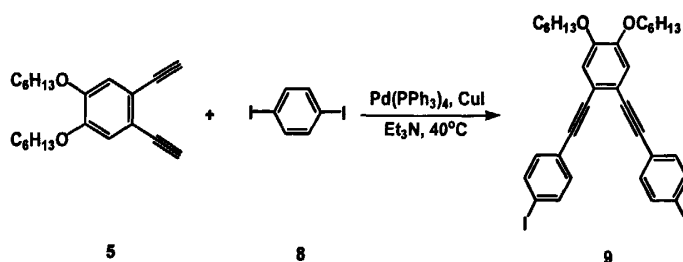
ethynylphenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (6) : 在装有磁子的 100 mL 两口圆底烧瓶中加入化合物 4 (5.21 g, 11.8 mmol), 加入研磨成很细的粉末状的 K_2CO_3 (8.13 g, 58.8 mmol) 和 KOH (0.660 g, 11.8 mmol), 再加入 30 mL 甲苯作溶剂, 反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 加上冷凝管后放入 90 °C 的油浴中搅拌反应, 用 TLC 监测反应进程。反应停止以后, 首先过滤除去固体, 并用 30 mL 石油醚洗涤滤渣, 滤液用 2 M 的 HCl 和饱和食盐水分别洗涤一次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到浅黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 PE/EA = 7:1 ~ 5:1, v/v) 得到两种黄色固体 (化合物 5: 1.88 g, 49%; 化合物 6: 1.13 g, 25%)。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 6.95 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 3.98 (t, 4H, J = 6.6 Hz), 3.21 (s, 1H), 2.05 (s, 1H), 1.81 (m, 4H), 1.64 (s, 6H), 1.44 (m, 4H), 1.34 (m, 8H), 0.90 (t, 6H, J = 6.6 Hz)。



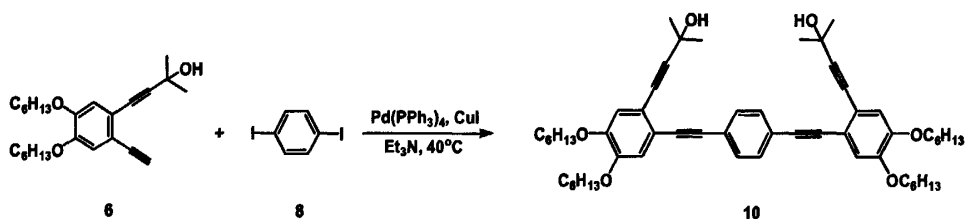
1,4-Diiodo-benzene (8) : 在 500 mL 圆底烧瓶中加入化合物苯 (7) (10.09 g, 129.2 mmol), I_2 (32.80 g, 129.2 mmol) 和 HIO_3 (11.36 g, 64.61 mmol), 再加入 200 mL 乙酸、60 mL 去离子水和 20 mL 浓硫酸, 油浴加热至 120 °C, 搅拌下反应 24 小时。反应停止以后, 首先加入 30% (w/w) 的 Na_2SO_3 水溶液直到溶液由紫黑色变成浅黄色, 继续搅拌 30 分钟。然后分离出有机相并用 100 mL 蒸馏水洗涤两次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 粗产品用乙醇重结晶得到白色片状晶体 (20.61 g, 48%)。

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.41 (s, 4H)。



1,2-Bis-hexyloxy-4,5-bis-(4-iodophenylethynyl)-benzene (9): 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **5** (0.2827 g, 0.866 mmol), 化合物 **8** (2.857 g, 8.66 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 40 mg, 0.035 mmol) 和碘化亚铜 (7 mg, 0.035 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL 除氧 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到白色固体 (496 mg, 78%)。

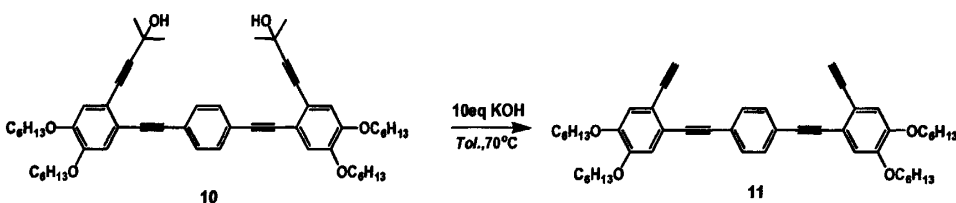
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.67 (d, 4H, $J = 8.4\text{Hz}$), 7.24 (d, 4H, $J = 8.4\text{Hz}$), 6.99 (s, 2H), 4.02 (t, 4H, $J = 6.6\text{Hz}$), 1.84 (m, 4H), 1.2-1.5 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.3\text{Hz}$)。



化合物 10: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **6** (0.9548 g, 2.483 mmol), 化合物 **8** (0.4094 g, 1.241 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 57 mg, 0.050 mmol) 和碘化亚铜 (10 mg, 0.050 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 40 mL 除氧 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12

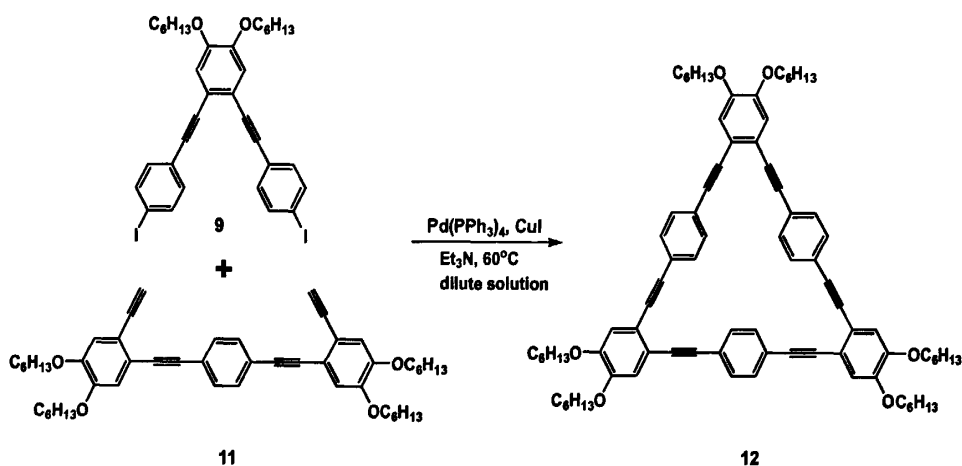
小时。停止反应，冷却至室温，将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中，首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂，剩余固体用乙酸乙酯溶解，过滤除去其中的盐的固体，收集滤液，分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤，有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟，用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离（洗脱剂为 $\text{PE}/\text{EA} = 4:1, \text{v/v}$ ）得到白色固体（674 mg, 64%）。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.51 (s, 4H), 6.98 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 3.97-4.03 (m, 8H), 2.05 (s, 2H), 1.83 (m, 8H), 1.65 (s, 12H), 1.27-1.47 (m, 24H), 0.88 (t, 12H, $J = 6.6$ Hz)。



化合物 11：在装有磁子的 50 mL 两口圆底烧瓶中加入化合物 10（0.282 g, 0.334 mmol），加入研磨成很细的粉末状的 KOH（0.187 g, 3.34 mmol），再加入 15 mL 甲苯作溶剂，反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次，加上冷凝管后放入 70 °C 的油浴中搅拌反应，用 TLC 监测反应进程。反应停止以后，首先过滤除去剩余 KOH 固体，并用 30 mL 石油醚洗涤滤渣，滤液用 2M 的 HCl 和饱和食盐水分别洗涤一次，用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干，得到浅黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离（洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$ ）得到黄色固体（0.147 g, 84%）。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.51(s, 4H), 6.99 (s, 4H), 4.01 (m, 8H), 3.29 (s, 2H), 1.83 (m, 8H), 1.47 (m, 8H), 1.2-1.5 (m, 16H), 0.91 (t, 12H, $J = 6.9$ Hz)。



环状化合物 **12**: 在 100 mL 的带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **9** (37.6 mg, 0.0514 mmol), 化合物 **11** (37.4 mg, 0.0514 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 59 mg, 0.050 mmol) 和碘化亚铜 (10 mg, 0.050 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 80 mL 除氧 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 60°C 反应 48 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2 = 4:1, \text{v/v}$) 得到浅黄色固体 (21 mg, 35%)。

TLC ($\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2, 1:1$) $R_f = 0.48$;

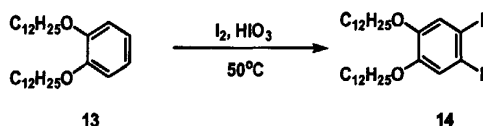
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.56 (s, 12H), 7.04 (s, 6H), 4.04 (t, 12H, $J = 6.6$ Hz), 1.83-1.88 (m, 12H), 1.47-1.50 (m, 12H), 1.33-1.40 (m, 24H), 0.90-0.95 (m, 18H);

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 149.6, 131.6, 123.5, 118.8, 115.9, 92.2, 90.9, 69.4, 31.7, 29.2, 25.8, 22.8, 14.2;

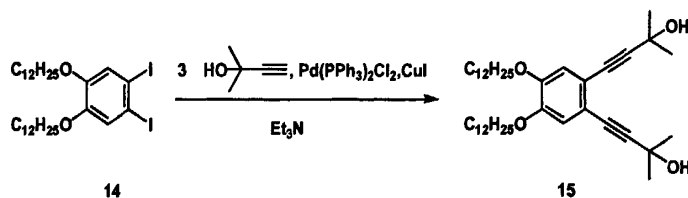
MS (MALDI-TOF): Calcd. for $\text{C}_{84}\text{H}_{96}\text{O}_6$: 1200.7; Found: 1200.6 (M^+);

Anal. Calcd. for $\text{C}_{84}\text{H}_{96}\text{O}_6$: C, 83.96; H, 8.05. Found: C, 83.58; H, 7.92.

2.3.2 环状分子 MC2 的合成步骤



1,2-Bis-dodecyloxy-4,5-diiodo-benzene (14): 在 500 mL 圆底烧瓶中加入化合物 13 (15.18 g, 33.98 mmol) 和 I_2 (7.59 g, 29.90 mmol), 加入 120 mL 乙酸、40 mL 氯仿、50 mL 去离子水和 5 mL 浓硫酸, 油浴加热至 50°C , 搅拌下加入分三次加入 HIO_3 (2.63 g, 14.95 mmol), 每隔 15 分钟加入一次, 油浴温度保持 50°C 反应 48 小时。反应停止以后, 首先加入 30% (w/w) 的 Na_2SO_3 水溶液使溶液由紫黑色变成浅黄色, 继续搅拌 30 分钟。然后分离出有机相并用 CH_2Cl_2 萃取水相, 合并有机相用 100 mL 蒸馏水洗涤两次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到浅黄色油状液体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 7:1, \text{v/v}$) 得到白色固体 (19.03 g, 64%)。

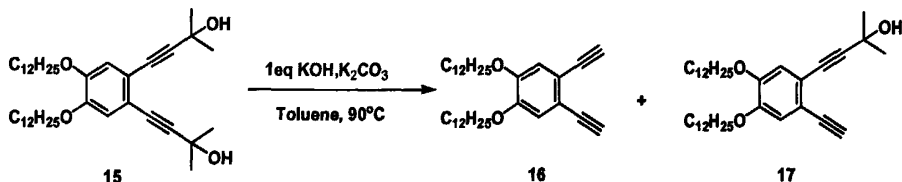


4,4'-(4,5-bis(dodecyloxy)-1,2-phenylene)bis(2-methylbut-3-yn-2-ol) (15): 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 14 (3.13 g, 4.48 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{Pd}(\text{II})$, 126 mg, 0.179 mmol), 碘化亚铜 (46 mg, 0.179 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 2-甲基丁-3-炔-2-醇 (1.32 mL, 13.5 mmol) 和 20 mL Et_3N 以及 20 mL THF 除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40°C 反应 12 小时。停止反应后, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用 100 mL 乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用 100 mL 饱和 NH_4Cl 水溶液和 100 mL 饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 在真空条件下旋干得到灰

白色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离（洗脱剂为 PE/EA = 2:1, v/v）得到白色固体（237 mg, 95%）。

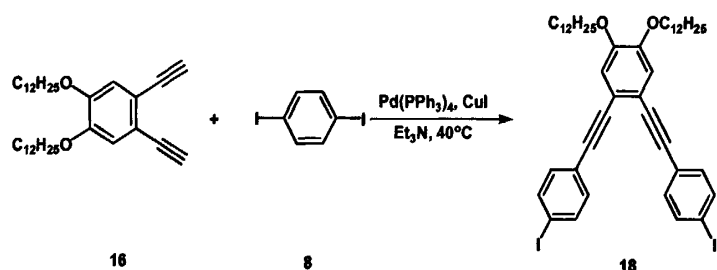
TLC (PE/EtOAc, 2:1, v/v) $R_f = 0.5$;

^1H NMR: (300 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 6.86 (s, 2H), 3.96 (t, 4H, $J = 6.8\text{Hz}$), 2.20 (s, 2H), 1.81 (m, 4H), 1.63 (s, 12H), 1.2-1.5 (m, 36H), 0.85 (t, 6H, $J = 6.4\text{ Hz}$)。



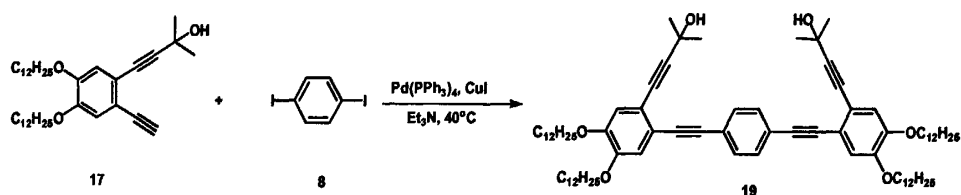
1,2-bis(dodecyloxy)-4,5-diethynylbenzene (16) 和 4-(4,5-bis(dodecyloxy)-2-ethynylphenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (17)：在装有磁子的 100 mL 两口圆底烧瓶中加入化合物 15 (3.70 g, 6.05 mmol)，加入研磨成很细的粉末状的 K_2CO_3 (4.17 g, 30.2 mmol) 和 KOH (0.339 g, 6.05 mmol)，再加入 30 mL 甲苯作溶剂，反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次，加上冷凝管后放入 90°C 的油浴中搅拌反应，用 TLC 监测反应进程。反应停止以后，首先过滤除去固体，并用 50 mL 石油醚洗涤滤渣，滤液用 2M 的 HCl 和饱和食盐水分别洗涤一次，用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干，得到浅黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离（洗脱剂为 PE/EA = 7:1 ~ 5:1, v/v）得到两种黄色固体（化合物 16: 1.34 g, 40%；化合物 17: 0.987 g, 33%）。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.94 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 3.97 (t, 4H, $J = 6.8\text{ Hz}$), 3.21 (s, 1H), 2.12 (s, 1H), 1.84 (m, 4H), 1.66 (s, 6H), 1.2-1.5 (m, 36H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.8\text{ Hz}$)。



1,2-Bis-dodecyloxy-4,5-bis-(4-iodo-phenylethynyl)-benzene (18): 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **16** (0.429 g, 0.866 mmol), 化合物 **8** (2.857 g, 8.66 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 40 mg, 0.035 mmol) 和碘化亚铜 (7 mg, 0.035 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL 经过除氧的 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40 °C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到白色固体 (654 mg, 81%)。

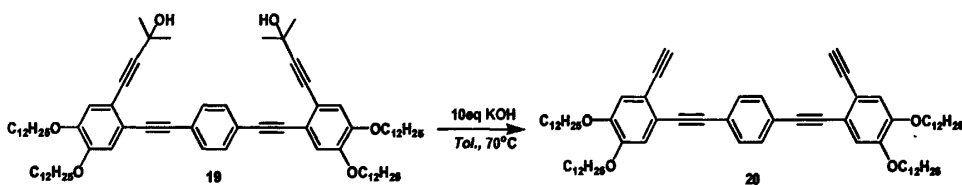
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.67 (d, 4H, $J = 8.4\text{Hz}$), 7.24 (4H, d, $J = 8.4\text{Hz}$), 6.99(s, 2H), 4.02 (t, 4H, $J = 6.6\text{Hz}$), 1.84(m, 4H), 1.2-1.5(m, 36H), 0.88(t, 6H, $J = 6.3\text{Hz}$)。



化合物 19: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **17** (0.9548 g, 2.483 mmol), 化合物 **8** (0.4094 g, 1.241 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 57 mg, 0.050 mmol) 和碘化亚铜 (10 mg, 0.050 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 40 mL 经过除氧的 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40 °C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧

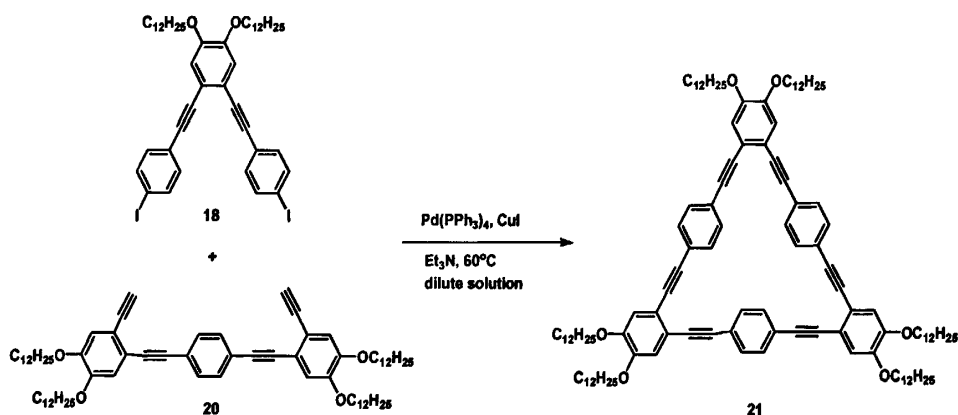
瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{EA} = 4:1, \text{v/v}$) 得到白色固体 (958 mg, 80%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.52 (s, 4H), 6.98 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 3.97-4.03 (m, 8H), 2.05 (s, 2H), 1.83 (m, 8H), 1.65 (s, 12H), 1.27-1.47 (m, 72H), 0.88 (t, 12H, $J = 6.6$ Hz)。



化合物 **20**: 在装有磁子的 100 mL 两口圆底烧瓶中加入化合物 **19** (1.00 g, 0.849 mmol), 加入研磨成很细的粉末状的 KOH (0.477 g, 8.49 mmol), 再加入 40 mL 甲苯作溶剂, 反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 加上冷凝管后放入 70°C 的油浴中搅拌反应, 用 TLC 监测反应进程。反应停止以后, 首先过滤除去剩余 KOH 固体, 并用 30 mL 石油醚洗涤滤渣, 滤液用 2M 的 HCl 和饱和食盐水分别洗涤一次, 分出有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到浅黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到黄色固体 (790 mg, 88%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.52 (s, 4H), 6.99 (s, 4H), 4.01 (m, 4H), 3.29 (s, 2H), 1.83 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.2-1.4 (m, 36H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz)。



环状化合物 **21**: 在 100 mL 的带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **18** (37.6 mg, 0.0514 mmol), 化合物 **20** (37.4 mg, 0.0514 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 59 mg, 0.050 mmol) 和碘化亚铜 (10 mg, 0.050 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 80 mL 除氧 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 60°C 反应 48 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2 = 4:1, \text{v/v}$) 得到黄绿色固体 (19 mg, 36%)。

TLC ($\text{PE/DCM}, 1:1$) $R_f = 0.62$;

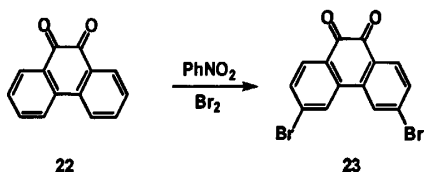
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.59 (s, 12H), 7.04 (s, 6H), 4.05 (t, 12H, $J = 6.6$ Hz), 1.86 (m, 12H), 1.48 (m, 12H), 1.2-1.4 (m, 96H), 0.89 (t, 18H, $J = 6.4$ Hz);

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 149.2, 131.2, 123.2, 118.5, 115.6, 69.1, 31.9, 29.71, 29.67, 29.64, 29.4, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7, 14.1;

Anal. Calcd. for $\text{C}_{120}\text{H}_{168}\text{O}_6$: C, 84.45; H, 9.92. Found: C, 83.24; H, 10.03.

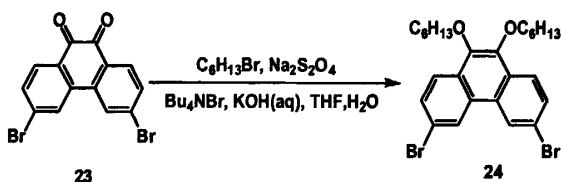
(元素分析数据由李田同学提供)

2.3.3 环状分子 MC3 的合成步骤



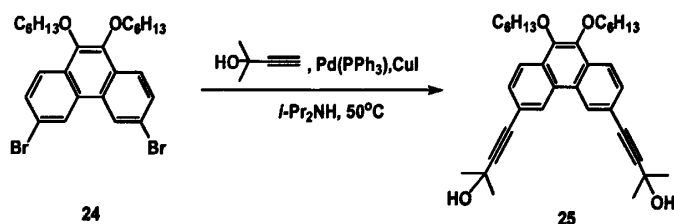
3,6-Dibromo-phenanthrene-9,10-dione (23)^{32,47}: 在 100 mL 的圆底烧瓶中加入化合物 **22** (3.00 g, 14.4 mmol) 和 21 mL 硝基苯, 搅拌下用恒压滴液漏斗加入液溴 1.7 mL (5.08 g, 31.7 mmol), 混合物油浴加热到 100 °C 反应 5 小时。停止反应后冷却至室温, 过滤分离出橘黄色的晶体, 母液中加入 30 mL 乙醇, 放入冰浴冷却, 过滤可以得到第二批黄色固体, 颜色比之前的晶体较深。合并粗产品得到化合物 **23** (4.99 g, 95%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.12 (d, 2H, 1.8Hz), 8.08 (d, 2H, 8.2Hz), 7.67 (dd, 2H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz)。



3,6-Dibromo-9,10-bis-hexyloxy-phenanthrene (24): 在 100 mL 的圆底烧瓶中加入化合物 **23** (1.51 g, 4.11 mmol), 四丁基溴化铵 (0.861 g, 2.67 mmol) 和 Na₂S₂O₄ (4.115 g, 23.65 mmol), 再加入 15 mL 去离子水和 15 mL THF 作溶剂, 搅拌下用滴加正溴己烷 (2.037 g, 12.34 mmol), 然后加入 15% 的 KOH 溶液 25 mL, 混合物变成深棕色, 在室温下搅拌反应 48 小时。停止反应后溶液分成两相, 上层为褐色, 下层是水层呈黄色, 将混合物倒入水中, 用乙酸乙酯萃取三次, 每次 10 mL, 合并有机相分别用饱和 NH₄Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 用无水 Na₂SO₄ 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 PE) 得到白色固体 (1.16 g, 77%)。

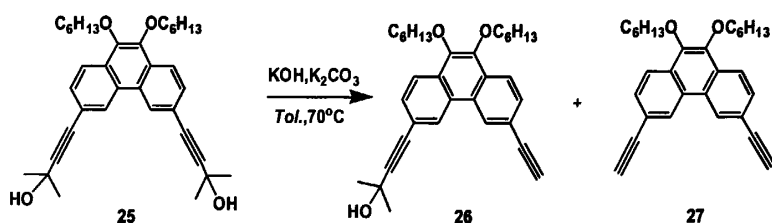
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.64 (d, 2H, 1.8Hz), 8.09 (d, 2H, 8.7Hz), 7.70 (dd, 2H, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 4.17 (t, 4H, $J = 6.9$ Hz), 1.88 (m, 4H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.92 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz)。



化合物**25**: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物**24** (1.73 g, 3.24 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (Pd(II) , 90 mg, 0.129 mmol), 碘化亚铜 (24 mg, 0.129 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气3次, 2-甲基丁-3-炔-2-醇 (1.00 mL, 9.7 mmol) 和 20 mL $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ 除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40°C 反应12小时。停止反应后, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用 20 mL 乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥30分钟, 在真空条件下旋干得到黑色粘稠液体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/EA} = 2:1$, v/v) 得到黑色粘稠液体 (1.67 g, 95%)。

TLC (PE/EA , 4:1) $R_f = 0.30$;

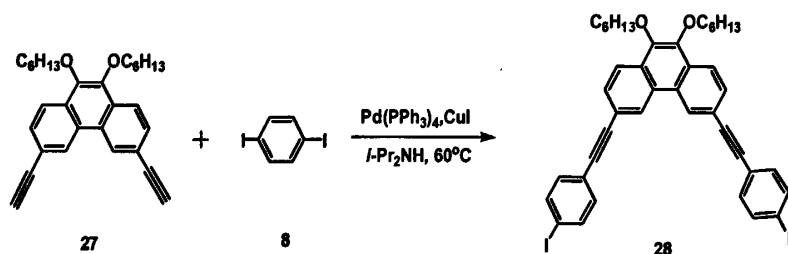
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.67(s, 2H), 8.15 (d, 2H, 8.4Hz), 7.62 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 4.19 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 2.11 (s, 2H), 1.90 (m, 4H), 1.70 (s, 12H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.92 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz)。



化合物 **26** 和化合物 **27**: 在装有磁子的 100 mL 两口圆底烧瓶中加入化合物 **25** (0.8207 g, 1.511 mmol), 加入研磨成很细的粉末状的 K_2CO_3 (1.043 g, 7.555 mmol) 和 KOH (0.085 g, 1.511 mmol), 再加入 20 mL 甲苯作溶剂, 反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 加上冷凝管后放入 70 °C 的油浴中搅拌反应, 用 TLC 监测反应进程。反应停止以后, 首先过滤除去固体, 并用 20 mL 石油醚洗涤滤渣, 收集滤液和洗涤液用 2M 的 HCl 和饱和食盐水分别洗涤一次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到棕黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (化合物 **27** 使用洗脱剂为 PE/ CH_2Cl_2 = 3:1, v/v, 化合物 **26** 使用洗脱剂为 PE/EA = 5:1, v/v) 得到两种黄色固体 (化合物 **26**: 0.3937 g, 54%; 化合物 **27**: 0.2574 g, 40%)。

化合物 **26**: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 8.73 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.18(d, 1H, J = 8.4Hz), 8.16 (d, 1H, J = 8.4Hz), 7.69 (d, 1H, J = 8.4Hz), 7.63 (d, 1H, J = 8.4Hz), 4.18 (m, 4H), 3.21 (s, 1H), 2.14 (s, 1H), 1.89 (m, 4H), 1.70 (s, 6H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.89 (t, 6H, J = 6.9Hz);

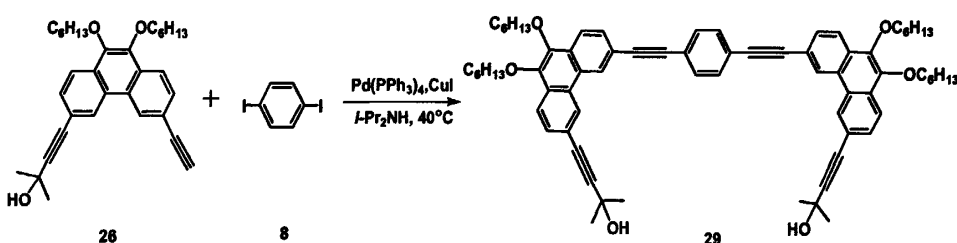
化合物**27**: 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 8.75(s, 2H), 8.18 (d, 2H, J = 8.4Hz), 7.69 (dd, 2H, 3J = 9.0 Hz, 4J = 1.8 Hz), 4.19 (t, 4H, J = 6.6 Hz), 3.20 (s, 2H), 1.89 (m, 4H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.92 (t, 6H, J = 7.0 Hz)。



9,10-Bis-hexyloxy-3,6-bis-(4-iodo-phenylethynyl)-phenanthrene (28): 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **27** (0.257 g, 0.603 mmol), 化合物 **8** (1.19 g, 3.62 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ ($Pd(0)$, 28 mg, 0.024 mmol) 和碘化亚铜 (5 mg, 0.024 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ 经过除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 60 °C 反应 12 小时。停止反应,

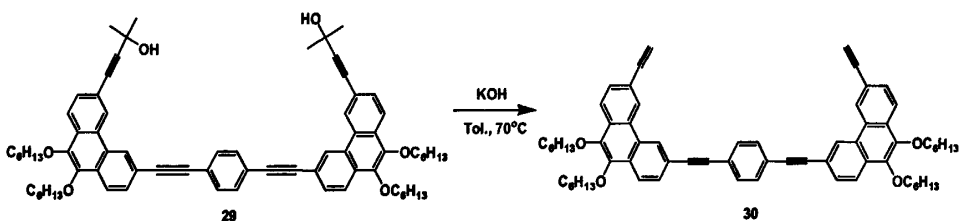
冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到黄色固体 (483 mg, 96%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.85(s, 2H), 8.1-8.2 (m, 4H), 7.76 (m, 6H), 7.36 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 4.23 (t, 4H, $J = 6.9$ Hz), 1.92 (m, 4H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.94 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz)。



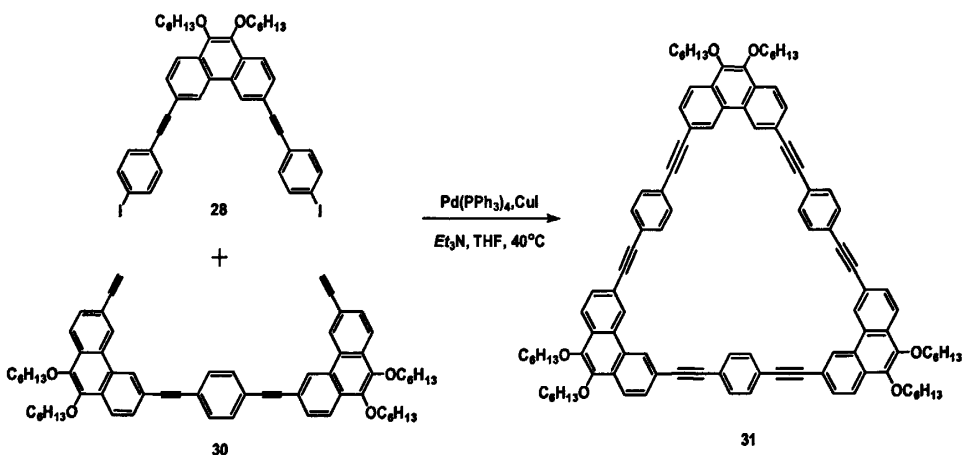
化合物 **29**: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **26** (0.3554 g, 0.7328 mmol), 化合物 **8** (0.1152 g, 0.3489 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{Pd}(0)$, 32 mg, 0.028 mmol) 和碘化亚铜 (5 mg, 0.028 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL 经过除氧的 $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40°C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{EA} = 4:1, \text{v/v}$) 得到黄色固体 (242 mg, 67%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.80 (s, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.1-8.2 (m, 4H), 7.6-7.7 (m, 8H), 4.21 (t, 8H, $J = 6.6\text{Hz}$), 2.12 (s, 2H), 1.90 (m, 8H), 1.71 (s, 12H), 1.2-1.7 (m, 24H), 0.93 (t, 12H, $J = 6.6\text{Hz}$)。



化合物 30: 在装有磁子的 50 mL 两口圆底烧瓶中加入化合物 29 (242 mg, 0.232 mmol), 加入研磨成很细的粉末状的 KOH (260 mg, 4.64 mmol), 再加入 20 mL 甲苯作溶剂, 反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 加上冷凝管后放入 70 °C 的油浴中搅拌反应, 用 TLC 监测反应进程。反应停止以后, 首先用 2M 的 HCl 和饱和食盐水分别洗涤一次, 分出有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到黄色固体 (187 mg, 87%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.82 (m, 4H), 8.25-8.19 (m, 4H), 7.78-7.65 (m, 8H), 4.21 (m, 8H), 3.22 (s, 2H), 1.91 (m, 8H), 1.2-1.7 (m, 24H), 0.92 (t, 12H, $J = 5.4\text{Hz}$)。



环状化合物 31: 在 100 mL 的带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 28 (37.6 mg, 0.0453 mmol), 化合物 30 (42.0 mg, 0.0453 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{Pd}(0)$, 15 mg, 0.0136 mmol) 和碘化亚铜 (3 mg, 0.0136 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL Et_3N 和 60 mL THF 混合溶剂经过除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40 °C 反应 48 小时。停止反应, 冷却至室温, 将

反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中，首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂，剩余固体用氯仿溶解，分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤，有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟，用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离（洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CHCl}_3 = 3:1, \text{v/v}$ ）得到黄绿色固体（19 mg, 36%）。

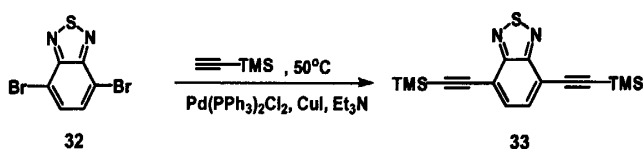
TLC (PE/ CHCl₃, 1:1) R_f = 0.5;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.86 (s, 6H), 8.20 (d, 6H, *J* = 8.4Hz), 7.74 (d, 6H, *J* = 8.4Hz), 7.68 (s, 12H), 4.23 (t, 12H, *J* = 6.3Hz), 1.93 (m, 12H), 1.55-1.65(m, 12H), 1.3-1.5 (m, 24H), 0.95 (t, 18H, *J* = 5.4Hz);

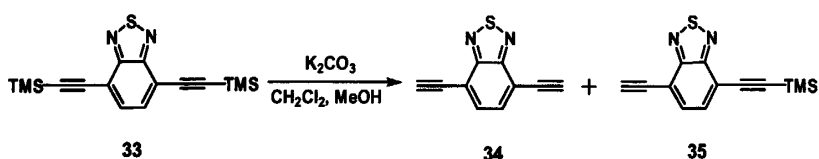
Anal. Calcd. for $C_{108}H_{108}O_6$: C, 86.36; H, 7.25. Found: C, 84.60; H, 7.13.

(元素分析数据由李田同学提供)

2.3.4 环状分子 MC4 的合成步骤

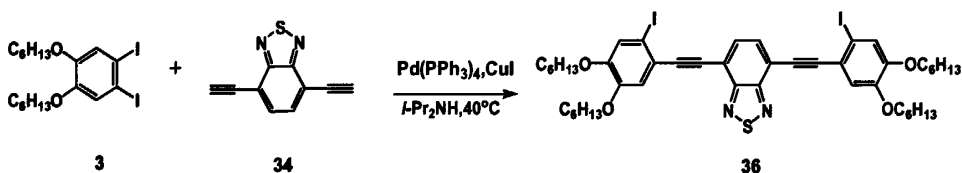


化合物 **33**: 在带有磁子密闭反应瓶中加入 **32** (4.977 g, 16.93 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{Pd}(\text{II})$, 118 mg, 0.169 mmol), 碘化亚铜 (32 mg, 0.169 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 乙炔基三甲基硅烷 (5.2 mL, 37.24 mmol) 和 40 mL Et_3N 以及 40 mL THF 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭并加热至 50°C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用乙酸乙酯溶解, 过滤除去其中的盐的固体, 收集滤液, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到黄绿色片状晶体 (5.380 g, 97%)。



化合物 **34** 和化合物 **35**: 在装有磁子的 100 mL 圆底烧瓶中加入化合物 **33** (1.472 g, 4.490 mmol) 和研磨成很细的粉末状的 K_2CO_3 (0.124 g, 0.898 mmol), 再加入 25 mL CH_2Cl_2 和 5 mL 甲醇作溶剂, 室温下搅拌, 用 TLC 监测反应进程。15 分钟以后停止反应, 加入饱和 NH_4Cl 水溶液淬灭反应, 分出有机相用饱和食盐水洗涤一次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到棕黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (化合物 **34** 使用洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$, 化合物 **35** 使用洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5:1, \text{v/v}$) 得到两种黄色固体 (化合物 **34**: 0.3937 g, 47%; 化合物 **35**: 0.2574 g, 30%)。

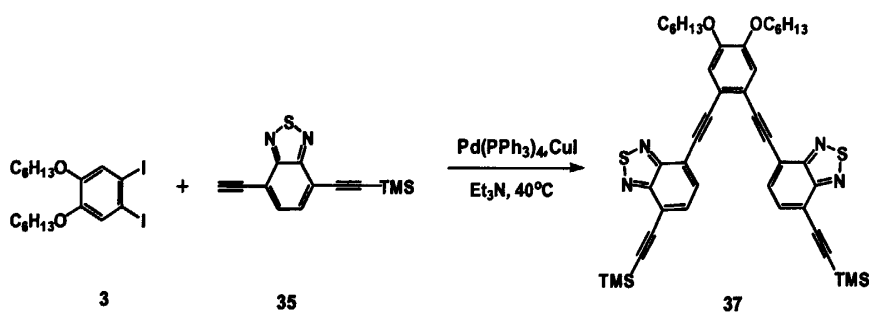
化合物 **34**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.77 (s, 2H), 3.68 (s, 2H)。



化合物 **36**: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **34** (0.067 g, 0.36 mmol), 化合物 **3** (1.93 g, 3.6 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 17 mg, 0.015 mmol) 和碘化亚铜 (3 mg, 0.015 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL 经过除氧的 $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40°C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到橘黄色固体 (255 mg, 71%)。

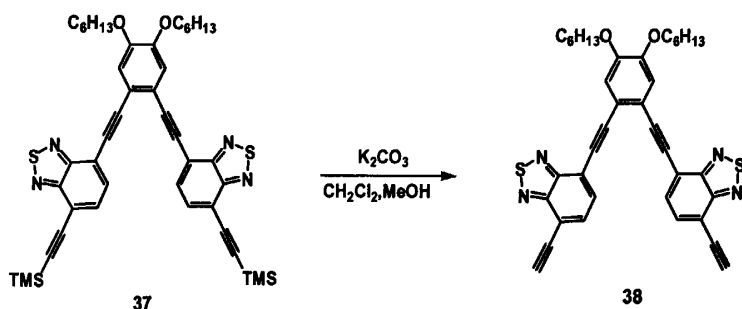
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.86 (s, 2H), 7.29 (s, 2H), 7.16 (s, 2H),

4.01 (t, 8H, $J = 6.6\text{Hz}$), 2.12 (s, 2H), 1.84 (m, 8H), 1.1-1.6 (m, 24H), 0.91 (t, 12H, $J = 6.6\text{Hz}$).



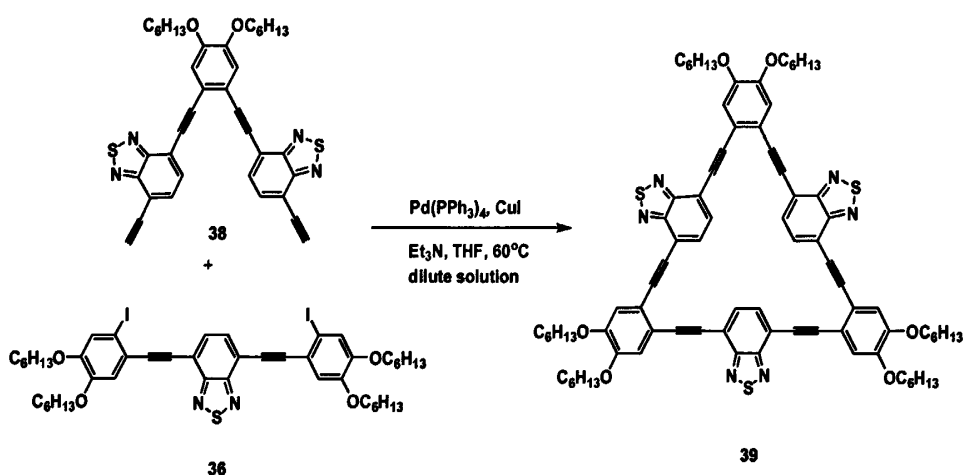
化合物 37: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 35 (117 mg, 0.457 mmol), 化合物 3 (115 mg, 0.218 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 21 mg, 0.008 mmol) 和碘化亚铜 (3 mg, 0.008 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL 经过除氧的 Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40°C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1, \text{v/v}$) 得到橙黄色固体 (111 mg, 68%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.82 (d, 2H, $J = 6.9\text{Hz}$), 7.71 (d, 2H, $J = 6.9\text{Hz}$), 7.17 (s, 2H), 4.08 (t, 4H, $J = 6.6\text{Hz}$), 1.87 (m, 4H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.92 (t, 6H, $J = 6.6\text{Hz}$), 0.34(s, 18H)。



化合物 **38**: 在装有磁子的 100 mL 圆底烧瓶中加入化合物 **37** (111 mg, 0.141 mmol) 和研磨成很细的粉末状的 K_2CO_3 (19 mg, 0.141 mmol), 再加入 5 mL CH_2Cl_2 和 1 mL 甲醇作溶剂, 室温下搅拌, 用 TLC 监测反应进程。15 分钟以后停止反应, 加入饱和 NH_4Cl 水溶液淬灭反应, 分出有机相用饱和食盐水洗涤一次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干, 得到棕黄色固体。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $PE/CH_2Cl_2 = 3:1, v/v$) 得到橙黄色固体 (65 mg, 47%, 72%)。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.86 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.75 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.18 (s, 2H), 4.08 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 3.69 (s, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.92 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz)。



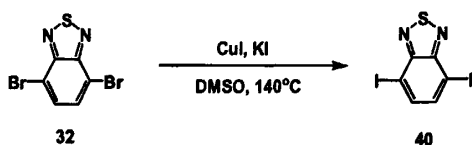
环状化合物 **39**: 在 100 mL 的带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **36** (47.2 mg, 0.04774 mmol), 化合物 **38** (30.7 mg, 0.04774 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ ($Pd(0)$, 17 mg, 0.014 mmol) 和碘化亚铜 (3 mg, 0.014 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL Et_3N 和 60 mL THF 混合溶剂经过除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 $40^\circ C$ 反应 48 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱

剂为 PE/CHCl₃ = 1:1, v/v) 得到鲜红色固体 (23 mg, 35%)。

TLC (PE/ CHCl₃, 2:3) R_f = 0.6;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.92 (s, 6H), 7.22 (s, 6H), 4.11 (t, 12H, *J* = 6.6Hz), 1.89 (m, 12H), 1.5-1.6(m, 12H), 1.3-1.5 (m, 24H), 0.94 (t, 18H, *J* = 5.4Hz).

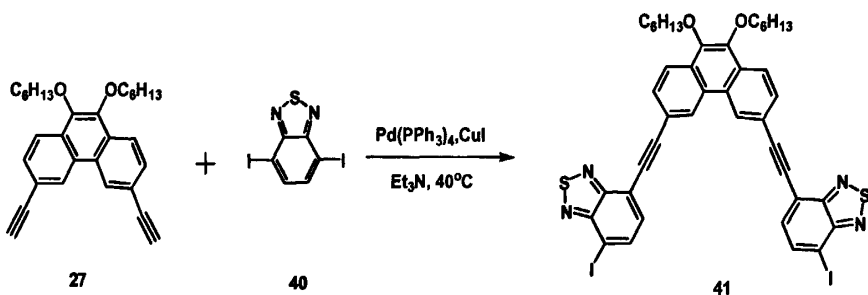
2.3.5 环状分子 MC5 的合成步骤



4,7-Diiodo-benzo[1,2,5]thiadiazole (40)⁴⁸: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **32** (3.7 g, 12.6 mmol), 碘化钾 (41.8 g, 252 mmol) 和碘化亚铜 (23.9 g, 126 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 40 mL 经过除氧的 DMSO 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 140 °C 反应 7 天。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液倒入盛有 100 mL 去离子水的烧杯中, 过滤得到灰白色固体。粗产品利用 THF 进行重结晶可以得到黄色棒状晶体 (3.18 g, 65%)。

化合物 40: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.83 (s, 2H)。

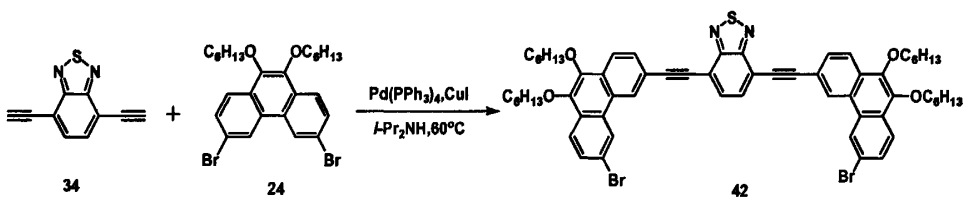
化合物 32: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.74 (s, 2H)。



化合物 41: 在帶有磁子密封反應瓶中加入化合物 27 (0.043 g, 0.102 mmol),

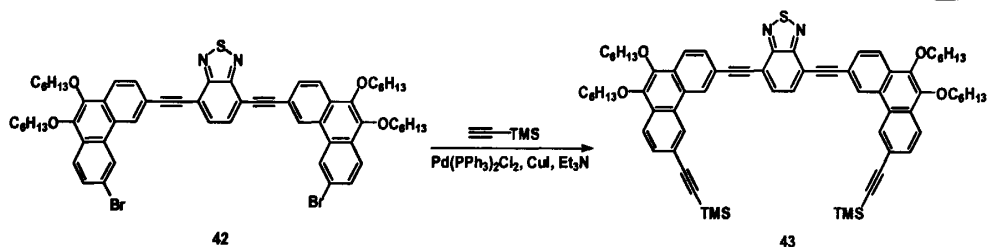
化合物 **40** (0.315 g, 0.812 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 5 mg, 0.004 mmol) 和碘化亚铜 (1 mg, 0.004 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL Et_3N 经过除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 40°C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CHCl}_3 = 3:2$, v/v) 得到橙红色固体 (66 mg, 69%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.98(s, 2H), 8.26 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.15 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.64 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 4.24 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 1.93 (m, 4H), 1.3-1.6 (m, 12H), 0.94 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz)。



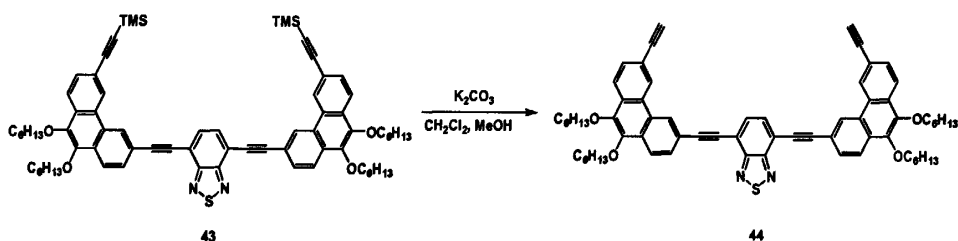
化合物 **42**: 在带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **24** (1.189 g, 2.217 mmol), 化合物 **34** (51 mg, 0.2772 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (Pd(0) , 13 mg, 0.011 mmol) 和碘化亚铜 (2 mg, 0.011 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ 经过除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 60°C 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CHCl}_3 = 2:1$, v/v) 得到橙黄色固体 (201 mg, 66%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.79(s, 2H), 8.76(s, 2H), 8.20(d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.07(d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.6-7.9 (m, 6H), 4.19 (t, 8H, $J = 6.9$ Hz), 1.90 (m, 8H), 1.3-1.6 (m, 24H), 0.93 (m, 12H)。



化合物 **43**: 在带有磁子密闭反应瓶中加入 **42** (201 mg, 0.1836 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (Pd(II) , 4 mg, 0.016 mmol), 碘化亚铜 (1 mg, 0.01 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 乙炔基三甲基硅烷 (5.2 mL, 37.24 mmol) 和 20 mL Et_3N 在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭并加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2 = 4:1, \text{v/v}$) 得到橙色片状晶体 (174 mg, 84%)。

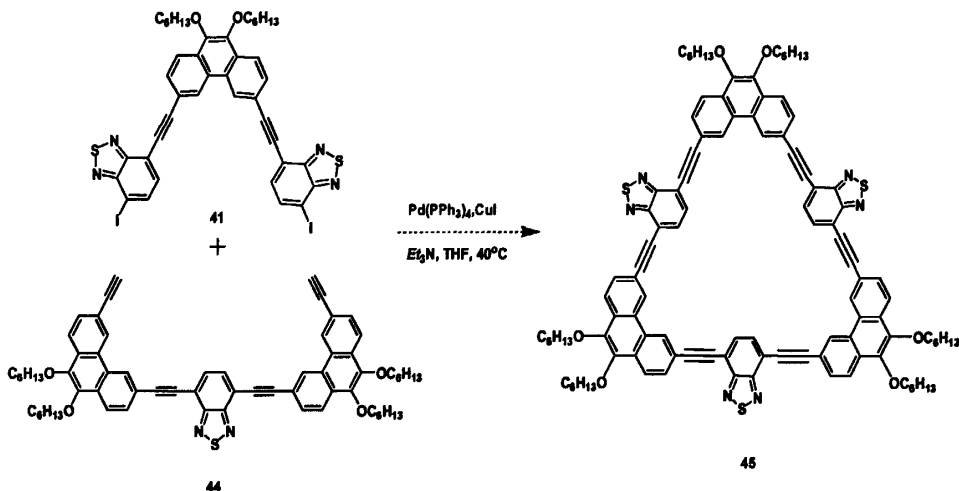
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.93(s, 2H), 8.82(s, 2H), 8.24(d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.17(d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.6-7.9 (m, 6H), 4.21 (t, 8H, $J = 6.9$ Hz), 1.90 (m, 8H), 1.3-1.6 (m, 24H), 0.93 (m, 12H), 0.34(s, 18H)。



化合物 **44**: 在装有磁子的 100 mL 圆底烧瓶中加入化合物 **43** (165 mg, 0.146 mmol) 和研磨成很细的粉末状的 K_2CO_3 (202 mg, 1.41 mmol), 再加入 15 mL CH_2Cl_2 和 3 mL 甲醇作溶剂, 用注射器针头往溶液中鼓氮气 30 分钟, 在氮气保护下油浴加热 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 使 CH_2Cl_2 回流 4 小时。停止反应, 加入饱和 NH_4Cl 水溶液淬灭反应, 分出有机相用饱和食盐水洗涤一次, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为

PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1$, v/v) 得到橙色固体 (65 mg, 45%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.93(s, 2H), 8.85(s, 2H), 8.26(d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.19(d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.7-7.9 (m, 6H), 4.21 (t, 8H, $J = 6.9$ Hz), 3.24(s, 2H), 1.91 (m, 8H), 1.3-1.6 (m, 24H), 0.93 (m, 12H)。



环状化合物 **45**: 在 100 mL 的带有磁子密闭反应瓶中加入化合物 **41** (47.2 mg, 0.04774 mmol), 化合物 **44** (30.7 mg, 0.04774 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{Pd}(0)$, 17 mg, 0.014 mmol) 和碘化亚铜 (3 mg, 0.014 mmol)。反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 20 mL Et_3N 和 60 mL THF 混合溶剂经过除氧后在氮气保护下加入反应瓶中。反应瓶在氮气保护下被密闭后加热至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 48 小时。停止反应, 冷却至室温, 将反应后溶液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 首先用旋转蒸发仪蒸出溶剂, 剩余固体用氯仿溶解, 分别用饱和 NH_4Cl 水溶液和饱和食盐水洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟, 用旋转蒸发仪旋干溶剂。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离。

几次合成实验均发现从硅胶色谱柱上可以分离出原料化合物 **41**, 回收率大约 50%, 分析可能因为原料化合物 **44** 不稳定导致没有生成目标分子环状化合物 **45**, 对目标分子的合成仍需探索合适的条件或路线。

2.4 结果与讨论

在以上环状化合物的合成路线中,均是首先利用 Sonogashira 反应合成具有双反应位点的三芳香片段的合环前体,其中一个具有双碘的反应位点,另一个具有双末端炔的反应位点,最后利用“3+3”的双位点偶联合环方法得到最终的环状分子。

因为碘代炔比溴代炔具有较好的反应活性,所以我们在设计合成路线的时候,把最后一步偶联合环的三芳香片段的合环前体设计成具有双碘的反应位点,所以我们在合成环状分子 **MC5** 的第一步反应就将二溴化的苯并噻二唑转化成二碘化苯并噻二唑,从而才可以得到具有双碘反应位点的化合物 **41**。因当炔烃上取代基为强吸电子基团时,即使对于活泼卤代炔 Sonogashira 反应活性也将明显降低⁴⁴,而苯并噻二唑是一种吸电子基团,所以在合成环状分子 **MC5** 的路线中,我们合成的三芳香片段的合环前体化合物 **41** 含有碘代苯并噻二唑反应位点,而把炔烃的反应位点留在了化合物 **44** 上,从而可以使最后一步双分子偶联反应的效率更高。

“3+3”的双位点偶联合环反应需要在极稀溶液中进行,因为双位点偶联合环反应的第一步是带有碘代炔反应位点的三芳香片段与具有端基炔反应位点的三芳香片段偶联成一条六芳香片段的链状化合物,第二步是这条六芳香片段首尾相接偶联完成合环反应。在第二步反应发生的同时,可能发生六芳香片段之间的偶联反应,这样就可能生成芳香片段的寡聚物或者聚合物等副产物。为了减少在合环反应的第二步六芳香片段之间发生偶联反应,尽量让六芳香片段在分子之内首尾相接偶联完成合环反应,我们将原料的浓度保持在 1.0×10^{-3} M 以下,依然只能获得 35%左右的产率。因为产率比较低,产物中会混合较多的链状寡聚物杂质,主要通过硅胶色谱柱进行分离,在硅胶色谱柱已经除去绝大部分杂质之后,可以用重结晶的方式获取纯净的大环化合物产品。

2.5 研究展望

通过合作研究,利用偏光显微镜、差示扫描量热和 X-射线衍射等一系列手

段已经证明了部分共轭大环化合物能够形成盘状液晶相。其中一个大环分子经过热退火过程,将这一相态保留至室温,因此它们有望成为一类具有优良光电性能的盘状液晶分子。这部分工作主要由同课题组的李田同学完成,因此在本论文中没有详细叙述。

已经合成的这些环状分子将可用于以下的研究,通过在分子中引入不同的官能基团或者改变烷基侧链的长度,来考察这些结构因素对分子在溶液中的自组装行为以及液晶性质的影响,进而研究分子结构对超分子组装的影响,归纳构效关系。最终期望通过调控分子的组装性能和聚集行为来改善这些分子在本体材料中的微观形貌,以提高材料的光电及半导体性能。

第三章 花二酰亚胺类化合物的合成

3.1 花二酰亚胺概述

花二酰亚胺（Perylene tetracarboxylic acid diimide, 简称 PDI）是一种传统的 n 型半导体材料，因为具有平面共扼结构而易于堆积，在近二十年来一直受到人们的广泛关注。由于其易修饰性，大大增加了 PDI 化合物的种类，同时拓宽了这类化合物的应用范围。不管在电子器件领域，如有机场效应晶体管（OFET），有机发光二极管（OLED），太阳能电池等方面，还是在光学器件领域，如静电复印感受体、荧光传感器、激光器等方面，都引起了化学和物理科学工作者们的极大兴趣。为了满足 PDI 化合物在不同领域的应用，对其结构进行化学修饰往往是十分必要的。其修饰方法通常有两种，一种是在 PDI 的 N 原子上引入不同的取代基，这种方法能够改善 PDI 化合物在有机溶剂中的溶解度，但对 PDI 衍生物的光物理性质影响甚微；第二种方法是在 PDI 的 1, 6, 7, 12 位，即海湾位置（bay area）引入给电性或吸电性的取代基，这样既能促进 PDI 衍生物的溶解性，又能大幅度改变这些化合物的光物理性质及其电化学属性，同时还能保持其化学稳定性，从而拓宽和加深了 PDI 衍生物在各个领域的功能化应用。

3,4,9,10-花四羧酸二酐可以看做是两个萘分子单元通过 sp^2 杂化键合形成的一个大平面芳香体系。花四羧酸二酰亚胺母体分子可以看作两个萘分子单元的组合，每一个萘分子单元又连着一个酰亚胺单元，两个萘单元通过 sp^2 C-C 杂化轨道键合形成一个大平面芳香体系，其分子结构及其碳原子的位置编号如图 3.1。

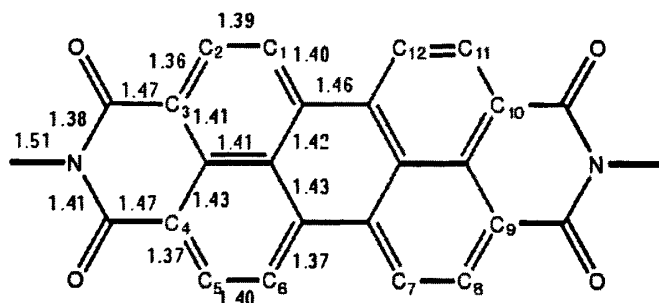


图 3.1 花二酰亚胺分子结构及碳原子位置编号

并且, 茱二酰亚胺大的共轭平面结构使其在研究分子堆积和自组装性质方面有好的应用。由于茱二酰亚胺在 N 的位置上无论是 LUMO 和 HOMO 轨道都是节点, 因此 N 上取代基的不同对茱二酰亚胺吸收和发射光谱所造成的影响可以忽略不计。

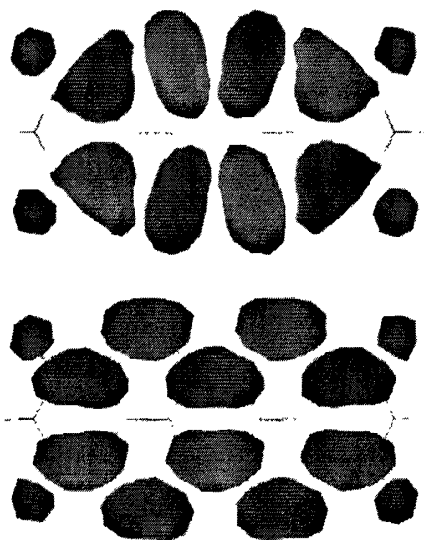


图 3.2 茱二酰亚胺的 HOMO (上) 和 LUMO (下) 轨道图

在自下而上的设计有机光电器件和有机半导体器件的过程中, 有机分子在溶液中的自组装行为是最为基础的一步, 分子的设计与合成, 有效的溶液中分子间的非共价相互作用, 使我们能够通过调控分子的结构来满足高效器件的构建中的技术要求。芳香族分子可以通过强烈的 π - π 相互作用而形成一维纳米结构, 大多数有机材料及其自组装的纳米结构都是 p 型半导体, 虽然 n 型材料发展迅速, 但与 p 型材料相比, 其迁移率还有待提高。茱二酰亚胺是一种廉价易得的有机 n 型材料, 具有良好的光学和热稳定性, 在有机光电子器件领域有着广泛的应用潜力。在溶液中茱二酰亚胺类化合物可以形成多种纳米结构: 纳米带、纳米管和纳米纤维, 大部分这些茱二酰亚胺类化合物是对称的, 并且纳米结构的形貌会受到取代侧链的影响^{46,49,50}, 如果两条取代侧链具有不同的亲疏水性能, 纳米结构的形貌可能会受到溶剂的极性的控制。本论文我们设计了一种新型的不对称的两亲

性的花二酰亚胺衍生物,利用变浓度的核磁共振氢谱初步表征了该分子在溶液中的聚集行为,并与对称二取代的花二酰亚胺分子进行了对比。不对称花二酰亚胺合成的一般策略都是先合成一种对称而取代的花二酰亚胺,通过脱去单边的取代基获得花单酰亚胺,然后取代第二种胺从而得到合成花二酰亚胺,这种方式不仅对原料的利用率不高,而且总产率也不尽如人意。在我们的合成策略中是首先合成花单酰亚胺,然后再取代第二种胺从而得到不对称二取代的花二酰亚胺。

3.1.1 花二酰亚胺的合成方法

花酰亚胺的合成通常是以 3,4,9,10-花四羧酸二酐为初始原料,对称的花酰亚胺常采用 Langhals 等人报道的方法⁵¹,即用花四羧酸二酐和伯胺以喹啉,咪唑或 N-烷基吡咯烷酮为溶剂,以醋酸锌为催化剂,在惰性气体的保护下回流反应。对于脂肪胺,花酐的酰胺化条件比较缓和。但由于芳香胺的碱性比脂肪胺要弱得多,从而芳香胺与花酐的酰胺化条件要苛刻,一般以新蒸高沸点的喹啉为溶剂,在很高的温度下(大约 200 °C)反应,并用醋酸锌作催化剂。脂肪族花四羧酸二酰亚胺类化合物,由于是对称合成,其合成相对容易,反应条件温和,产率较高。而芳香族花四羧酸二酰亚胺由于其苯环上取代基的不同,造成不同的空间阻碍,使得反应的难度有很大的提高。可将其合成路线总结如下:

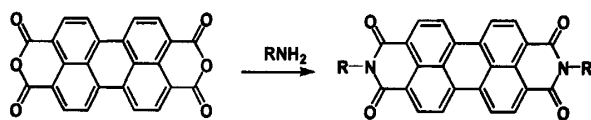


图 3.3 花四羧酸二酰亚胺的合成

当 R 为烷基的时候,可以以吡啶或 DMF 为溶剂进行反应,当 R 为芳基的时候,反应要困难多了,根据不同的反应介质可以分为:直接法、水介质法和有机溶剂介质法⁵²。

直接法:直接法是将花酐与芳香胺混合,在高温下反应数小时。直接法种芳香胺不仅是反应物,而且大大过量的芳香胺还充当反应介质。此方法的优点:工

艺简单，反应速度快，花酐可以反应完全，收率较高，但是该方法只适用于某些反应。

水介质法：水介质法是将花酐与芳香胺以水为介质，在 96-98 °C 下回流数小时。水介质法通常需要加入叔胺碱（如吡啶、喹啉等）来催化反应体系。水介质法由于反应温度低，因此反应缓和，但是所需要的反应时间较长。如间、对位取代的芳香族花四羧酸二酰亚胺的合成就采用水介质法：称取一定量的精制的花酐，再加入 4 当量的氢氧化钾，以水为介质，加热至 80 °C，搅拌，使花酐完全溶解。再加入过量的盐酸，使花酐析出，呈鲜红色，此时反应体系呈酸性，加入过量的含间或对位取代基的苯胺，并加入一定量吡啶，升温至回流条件下反应。

有机溶剂介质法：有机溶剂介质法将花酐与芳香胺在高温并有一定催化剂的作用下在惰性的高沸点溶剂中缩合。邻位取代基的芳香族花四羧酸二酰亚胺的合成就是采用有机溶剂介质法，例如：称取一定量精制的花酐，以喹啉为反应介质，升温至 100 °C 以上，除去体系中的水分，加入过量的具有邻位取代基的苯胺，再加入一定量的无水醋酸锌为催化剂，升温至 238 °C，继续反应至反应完成。此法反应温度较高，整个反应过程中要用惰性气体保护，以免芳香胺在高温下被氧化。

3.1.2 花单酰亚胺的合成方法

花酰胺类化合物在当今高科技领域中具有潜在的巨大的应用价值，但迄今为止主要是研究对称的花酰胺类化合物的分子设计、合成及应用。对称的花酰亚胺合成比较容易，而非对称的花酰胺类化合物由于其合成难度较大，如：反应的条件难以控制，产物的分离复杂，很难得到高纯度的非对称的花酰胺化合物。但是非对称的花酰胺类化合物不仅具有花四羧酸二酰亚胺化合物的优点与长处，而且还具有自己独特的性质：其分子个头较花四羧酸二酰胺更小，更容易进入生物体系，而且其溶解性比相应的花四羧酸二酰胺化合物要好很多，等等。总之，通过非对称的花酰胺类化合物分子结构设计，两侧可以引入不同的功能基团，从而大大拓展了花酰胺化合物的研究范围，因而研究非对称花酰胺的合成和应用具有很重要的意义。目前，合成非对称花酰胺单酐主要通过以下三条路线：

(1) 花酐与伯胺直接反应，控制反应物比例、反应温度和反应时间从而得到非对称花酐单酐。早在 1981 年，Nagao Y.等人⁵³研究发现由于花四羧酸与各种胺反应的活泼性，对于终点的控制比较困难，因而影响了花酐单酐的产率。而且其此种方法分离困难，因为无论是对称的还是不对称的花酐亚胺化合物其溶解性是非常差的，一般的分离方法是很难将其分开的。因此要想通过此种方法得到较为纯的不对称单酐亚胺单酐化合物是非常困难的，只好通过下一步修饰后进行分离。

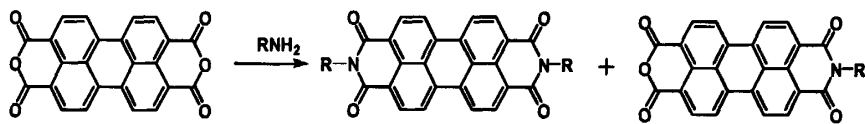


图 3.4 不对称单酐亚胺单酐的合成方法

(2) 花酐直接水解，水解成为花四羧酸钾盐，然后再调节 pH 值，生成 3,4,9,10-花四羧酸-3,4-酸酐-9-羧酸-10-羧酸钾，然后再与伯胺反应，生成非对称的花酐单酐⁵⁴。

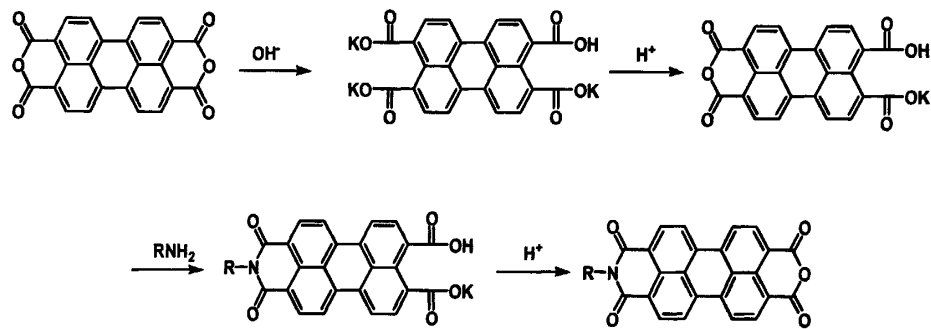


图 3.5 不对称单酐亚胺单酐的合成方法

此反应由 1983 年 Troster, H.在 Dyes and Pigments 上报道⁵⁵。但是此反应由于钾盐的存在，降低了胺的反应活性，因此反应时间较长，而且产率不高。我们在合成不对称二取代的花二酐亚胺时就采用了这种方法，下文中将详细描述合成

的路线。

(3) 对称的花四羧酸二酰亚胺的水解, 水解可以在浓硫酸中进行⁵⁶。经 Nagao Y 等人研究发现, 水解对酸的用量很大, 而且需要的反应温度较高, 但是反应产率较低。由此可知, 用此种方法来制备花酰单酐是不经济的。

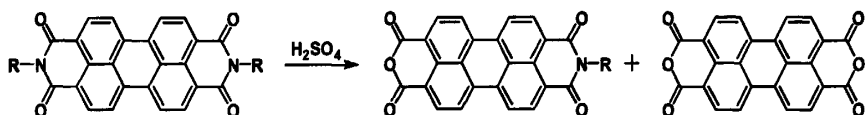


图 3.6 不对称单酰亚胺单酐的合成方法

3.1.3 花酰亚胺溶解性与结构的关系

由于花酰亚胺类化合物具有大的平面环状共轭体系和良好的分子平面性, 使得分子间大 π 键相互作用大为增强, 具有较大的晶格能, 其溶解性很差。没有进行任何修饰的花酐, 不溶于有机溶剂, 可溶于浓硫酸。花酰亚胺类的化合物的溶解性, 主要取决于取代基的影响。与一级胺反应后, 可以适当的提高花类化合物的溶解性, 但是其溶于有机溶剂的能力还是有限的。一般当 N 取代基为燕尾型的长的烷基链时, 其溶解性较好⁵⁷。或者当 N 取代基为苯环时, 苯环上取代基及其所处的位置对花酰亚胺溶解性有较大的影响, 以邻位和对位有叔丁基时溶解性最大⁵⁸。以及花母环上的 1,6,7,12-位上有取代基存在⁵⁹溶解性能也会得到改善, 也可以通过分子设计使得 N 取代基中亲水或者亲油性增加, 其溶解性也可以得到较大改善⁶⁰。所有这些方法总起来说, 就是抑制花酰亚胺分子间的 π - π 堆积, 破坏花环的共平面性。

3.2 花二酰亚胺类化合物的合成

3.2.1 花二酰亚胺类化合物的合成路线

为了合成不对称二取代的花二酰亚胺,我们采取了花酐直接水解的方法进行合成,其详细合成路线如图图 3.7。

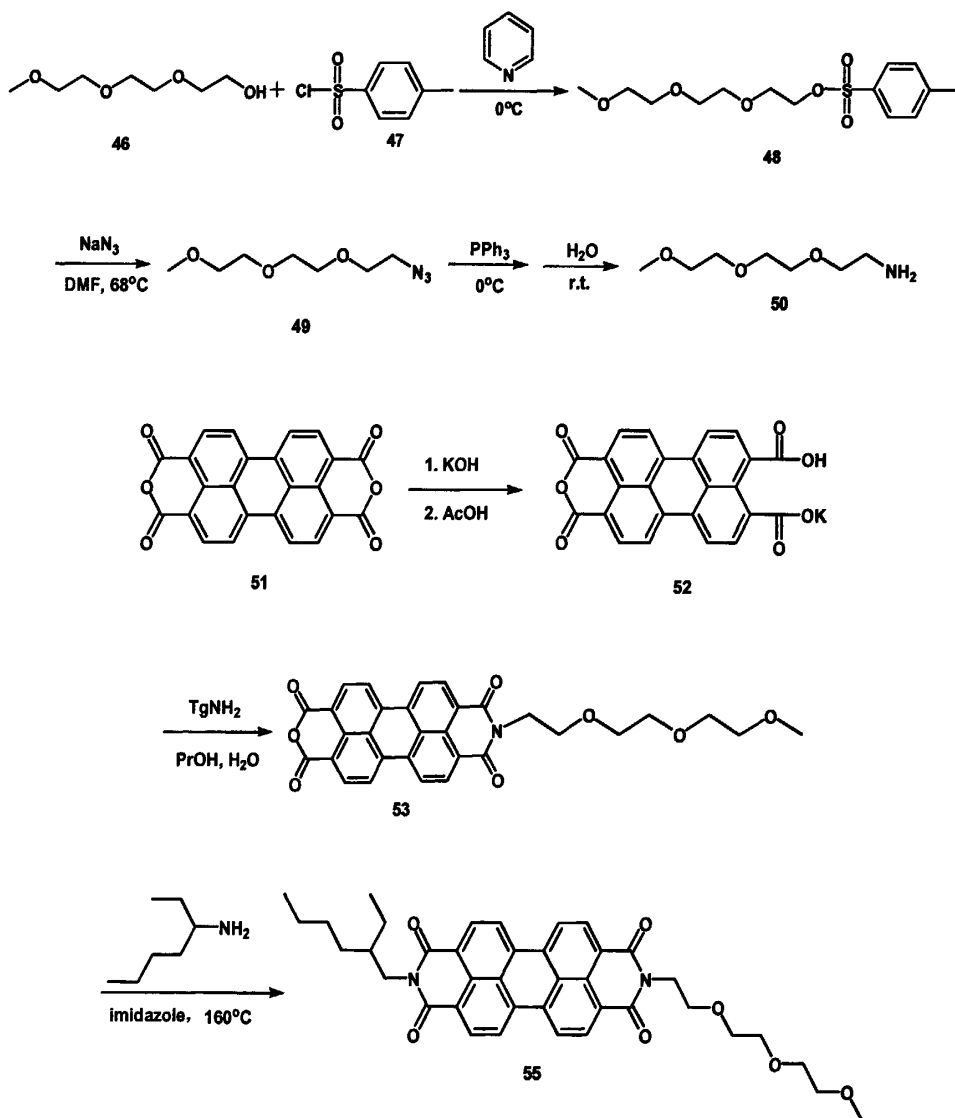
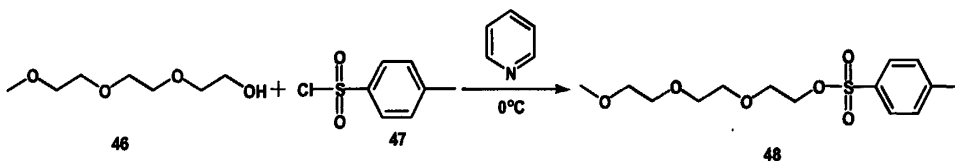
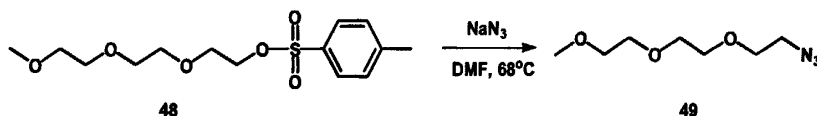


图 3.7 不对称花二酰亚胺的合成路线

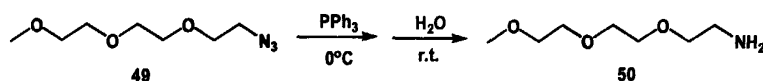
3.2.2 花二酰亚胺类化合物的合成步骤



Toluene-4-sulfonic acid 2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethyl ester (48): 在 250 mL 圆底烧瓶中加入化合物 46 (20.0 g, 121.8 mmol), 吡啶 (19.24 g, 243.6 mmol), 冷却至零度, 加入化合物 47 (25.54 g, 134.0 mmol), 冰水浴下搅拌 3 小时。反应停止后, 加入 200 mL 10% 盐酸洗涤吡啶, 混合液再用 100 mL 甲苯萃取两次, 合并有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干。粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 PE/EA=4:1, v/v) 得到无色透明的油状液体 (36.4 g, 94%)。

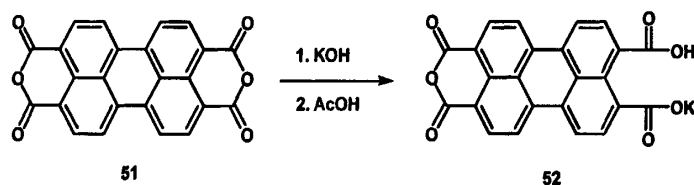


化合物 49: 在 50 mL 双口圆底烧瓶中加入化合物 48 (2.04 g, 6.42 mmol), 叠氮化钠 (1.04 g, 16.0 mmol), 加入 10 mL DMF, 反应瓶被抽真空和充入氮气 3 次, 油浴加热 68 °C 下搅拌 12 小时。反应停止后, 加入去离子水 10 mL, 搅拌 30 分钟, 使其中的盐全部溶解, 溶液有浑浊变得透明, 将反应后的混合溶液倒入含有 20 g 冰的锥形瓶中, 用乙醚萃取三次, 合并有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥 30 分钟。最后在冰水冷却下, 用旋转蒸发仪蒸出溶剂并抽干。粗产品未经称量直接进行下一步反应。

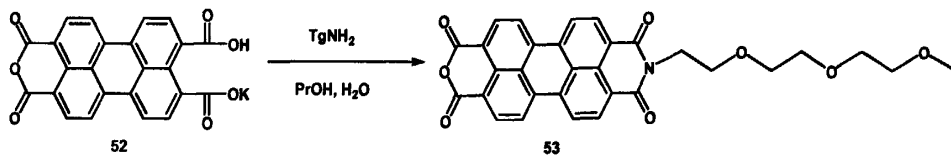


2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylamine (50): 在 50 mL 圆底烧瓶中加入用冰水冷却的化合物 **49** (上一步产品) 的乙醚溶液, 加入三苯基膦 (1.85 g, 7.06 mmol), 氮气保护下搅拌 1 小时, 除去氮气保护后加入 10 mL 去离子水, 搅拌 4 小时, 加入 20 mL 苯, 搅拌, 水相浑浊, 有机相透明, 分液之后水相用苯洗涤两次, 保留水相, 蒸干水即可得到淡黄色油状液体 (552 mg, 两步产率 27%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.63(m, 6H), 3.3-3.6(m, 4H), 3.34(s, 3H), 2.82 (t, 2H, $J = 5.1$ Hz), 1.58 (s, 2H)。

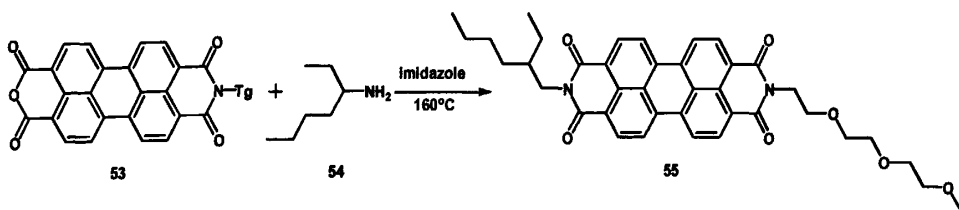


化合物 52: 在 50 mL 双口圆底烧瓶中加入化合物 **51** (1.96 g, 5.0 mmol), 将 KOH (1.12 g, 20 mmol) 溶解于去离子水配成 22.4 g 溶液, 5% 的 KOH 溶液加入反应瓶, 使化合物 **51** 被溶解, 此时溶液 pH=10.5; 将 CH_3COOH (1.4 g, 23 mmol) 配制成 14 g 10% 的醋酸溶液, 在搅拌下逐滴加入到双口圆底烧瓶中, 30 分钟滴加完, 溶液 pH=4.5~5.0, 90 °C 下搅拌 1 小时。反应结束后室温下过滤, 并在真空干燥箱内干燥 12 小时, 得到枣红色的固体粉末 (1.12 g, 100%)。



化合物 53⁵⁴: 在 50 mL 双口圆底烧瓶中加入化合物 **52** (0.478 g, 1.07 mmol), 化合物 **51** (0.522 g, 3.20 mmol), 再加入正丙醇 10 mL 和去离子水 10 mL 作溶剂, 在室温下搅拌 4 小时, 加热到 90 °C 搅拌 12 小时, 反应混合物用 10% 的盐酸酸化, 过滤得到红色沉淀, 用水洗以除去剩余的胺, 在真空干燥箱内烘干后得到红

色粉末 (0.487 g, 85%)。因为产物溶解度很差, 所以没有进行进一步提纯和表征, 直接作为原料投入下一步反应中。

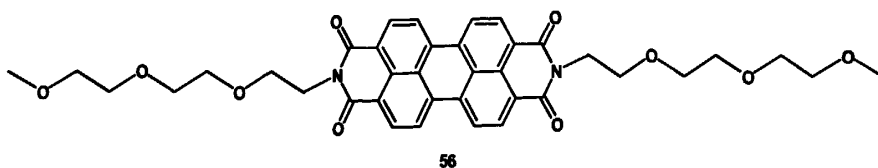


化合物 **55**: 在 50 mL 双口圆底烧瓶中加入化合物 **53** (0.487 g, 0.90 mmol), 化合物 **54** (0.350 g, 2.72 mmol), 再加入 2 g 咪唑作溶剂, 加热到 160 °C 搅拌 12 小时, 反应结束后, 停止加热, 冷却至室温, 加入甲醇溶解其中的咪唑, 过滤将咪唑除去, 将滤渣用甲醇洗涤之后用氯仿溶解, 用旋转蒸发仪蒸干溶剂得到红色固体, 粗产品通过硅胶色谱柱进行分离 (洗脱剂为 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}=15:1$, v/v) 得到红色固体 (0.291 g, 两步产率 50%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.53(q, 4H), 8.41(q, 4H), 4.46 (t, 2H, $J = 6.3$ Hz), 4.14(m, 2H), 3.87(t, 2H, $J = 6.3$ Hz), 3.75(m, 2H), 3.5-3.7(m, 4H), 3.48 (m, 2H), 3.32 (s, 3H), 1.96 (m, 1H), 1.2-1.5 (m, 8H), 0.9-1.0 (m, 6H)。

3.3 花二酰亚胺类化合物聚集行为研究

在合成化合物 **55** 的过程中, 还得到了副产物化合物 **56** 和 **57**, 其中化合物 **57** 溶解度最差, 化合物 **56** 溶解度较好, 而化合物 **55** 溶解度非常大, 因此我们研究了化合物 **55** 和 **56** 的变化浓度的核磁共振氢谱。



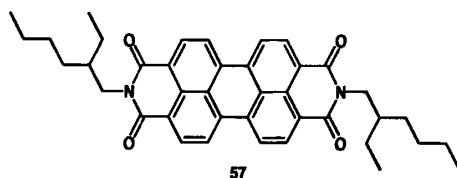


图 3.8 给出了化合物 **56** 的核磁共振氢谱随浓度变化的关系, 随着浓度的增加, 茈上芳香核的上的氢化学位移向低场变化, 同时其精细结构逐渐消失, 峰的裂分变得模糊, 逐渐变成芳香区的两个包峰。脂肪区的氢信号峰化学位移基本没有任何变化, 但是也从低浓度时的精细的裂分结构, 变成高浓度的包峰信号。这说明在浓度高的时候, 茈二酰亚胺分子芳香核之间的 π - π 堆积作用变得更加强烈, 芳香区的氢会受到芳香环的抗磁环电流的去屏蔽效应, 从而使芳香区的化学位移向低场移动。而脂肪区的氢信号峰, 基本没有变化, 仅仅是离茈二酰亚胺分子芳香核比较近的亚甲基发生了很小的向高场的移动。

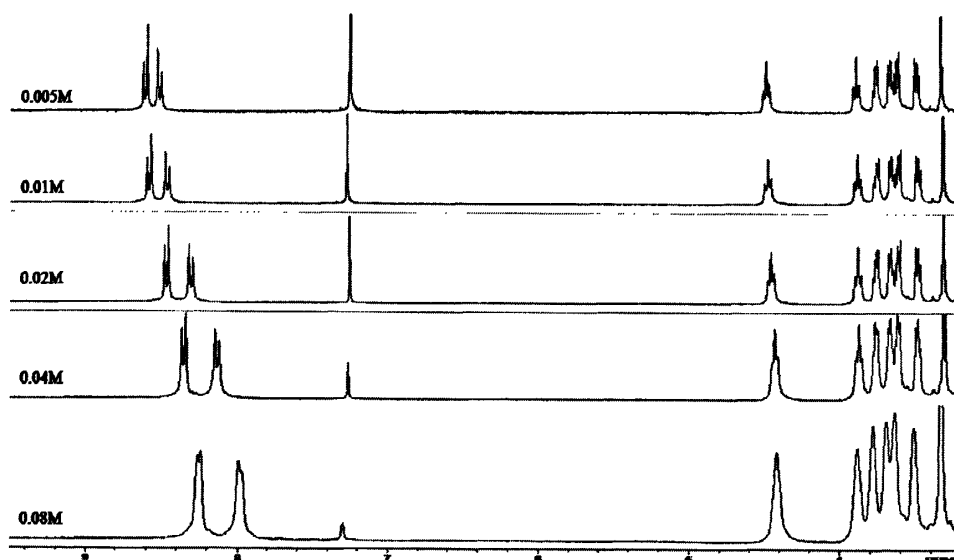


图 3.8 化合物 **56** 的核磁共振氢谱随浓度变化

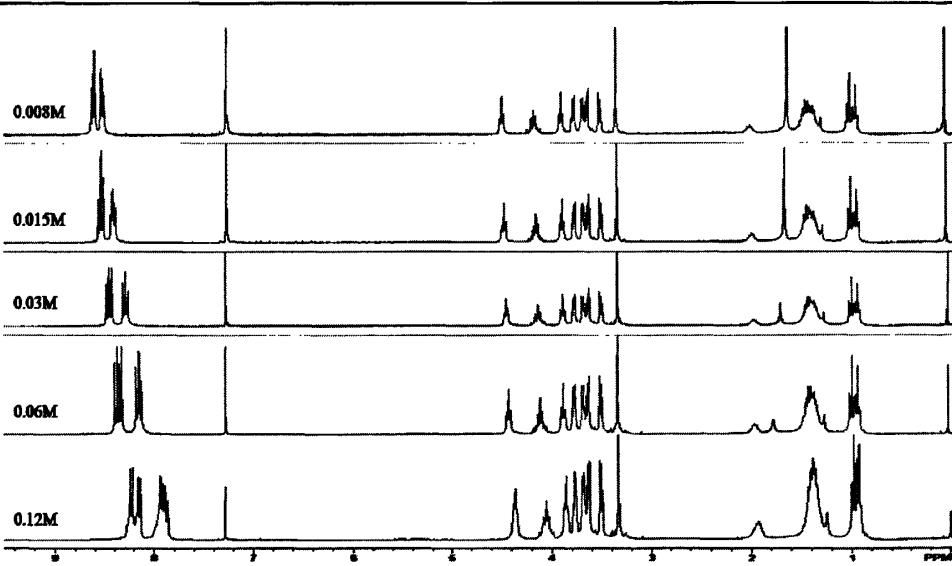


图 3.9 化合物 55 的核磁共振氢谱随浓度变化

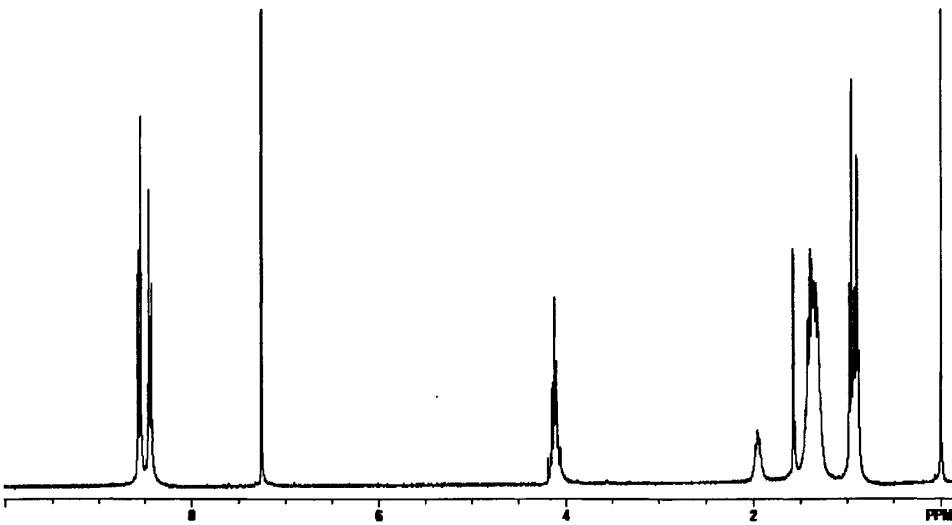


图 3.10 化合物 57 在饱和浓度下的核磁共振氢谱

如图 3.9 描述了化合物 55 的核磁共振氢谱随浓度变化的关系，随着浓度的增加，同样是芳香区氢的化学位移向高场移动，脂肪区的氢则是离芳香核越近，化学位移的移动就越明显，而且三缩乙二醇独甲醚链在对应的化合物中受到的影响比 2-乙基己基链的影响更明显。另外从实验数据明显看出化合物 55 的饱和浓

度更大,而且在饱和浓度时,依然可以看清芳香区裂分的精细结构,说明分子之间的芳香核聚集并不如化合物 **56** 更严重,或者由于化合物 **55** 具有两亲性的侧链,可以形成具有二级微结构聚集体。化合物 **57** 溶解度非常小,在配成饱和浓度测试核磁共振氢谱的时候,得到的结果跟化合物 **55** 和 **56** 在本实验中所测的最稀浓度的结果相接近,图 3.10 是化合物 **57** 在饱和浓度下的核磁共振氢谱。

参考文献:

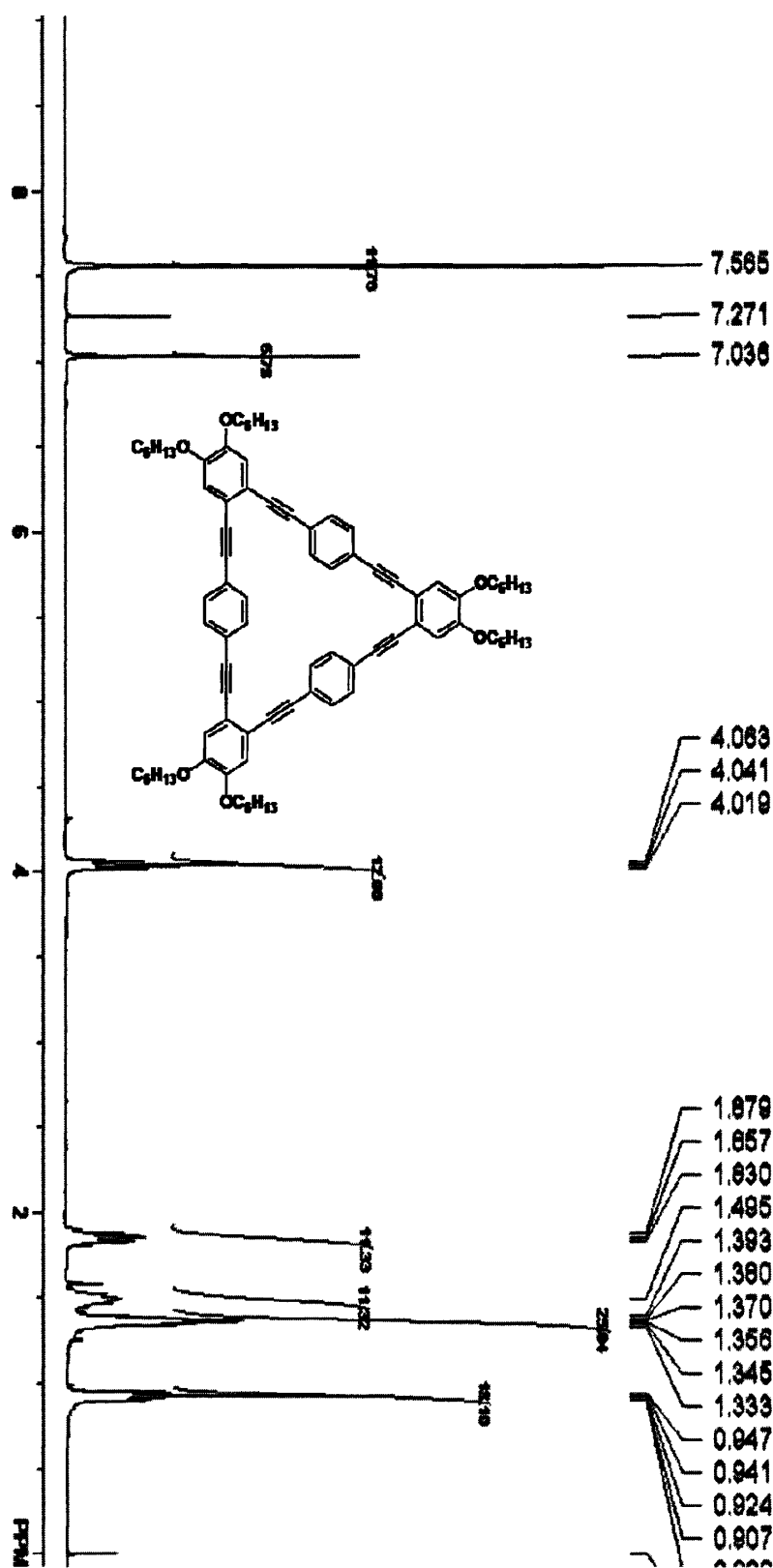
- (1) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2045-2060.
- (2) Bunz, U. H. F. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1605-1644.
- (3) Bredas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4971-5003.
- (4) Venkataraman, D.; Lee, S.; Zhang, J. S.; Moore, J. S. *Nature* **1994**, *371*, 591-593.
- (5) Zhang, W.; Moore, J. S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4416-4439.
- (6) Seo, S. H.; Jones, T. V.; Seyler, H.; Peters, J. O.; Kim, T. H.; Chang, J. Y.; Tew, G. N. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9264-9265.
- (7) Hoger, S.; Meckenstock, A. D. *Chemistry-A European Journal* **1999**, *5*, 1686-1691.
- (8) Iyoda, M. *Heteroatom Chemistry* **2007**, *18*, 460-466.
- (9) Wang, Y. Y.; Ma, Z.; Fan, Q. L.; Huang, W. *Progress in Chemistry* **2006**, *18*, 281-289.
- (10) Gattuso, G.; Menzer, S.; Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 1451-1454.
- (11) Bunz, U. H. F.; Rubin, Y.; Tobe, Y. *Chemical Society Reviews* **1999**, *28*, 107-119.
- (12) Lei, S. B.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 2964-2968.
- (13) Henze, O.; Lentz, D.; Schluter, A. D. *Chemistry-A European Journal* **2000**, *6*, 2362-2367.
- (14) Kawase, T.; Hosokawa, Y.; Kurata, H.; Oda, M. *Chemistry Letters* **1999**, 745-746.

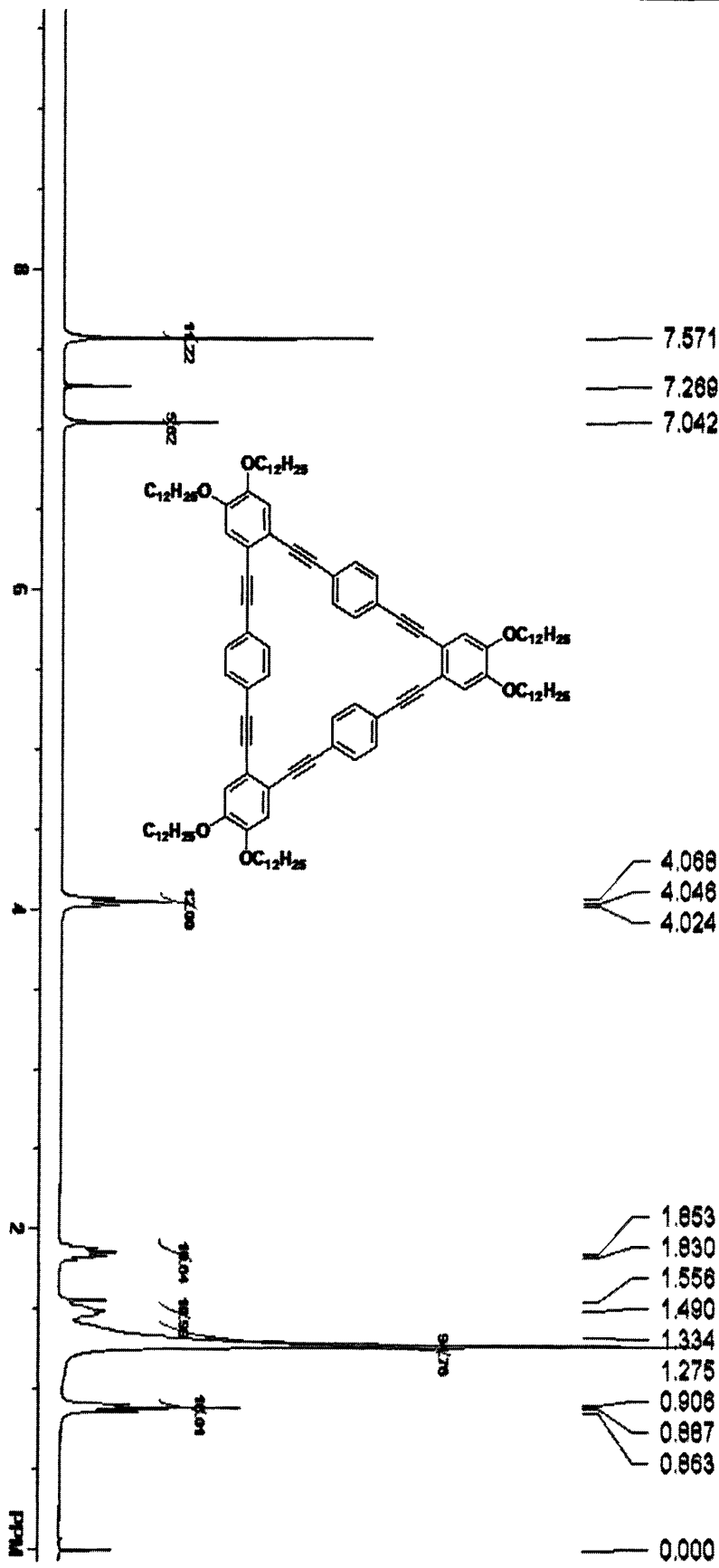
- (15)Shetty, A. S.; Fischer, P. R.; Stork, K. F.; Bohn, P. W.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 9409-9414.
- (16)Mindyuk, O. Y.; Stetzer, M. R.; Heiney, P. A.; Nelson, J. C.; Moore, J. S. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1363-1366.
- (17)Ohkita, M.; Ando, K.; Yamamoto, K.; Suzuki, T.; Tsuji, T. *Chemical Communications* **2000**, 83-84.
- (18)Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 2633-2657.
- (19)Staab, H. A.; Neunhoefer, K. *Synthesis-Stuttgart* **1974**, 424-424.
- (20)Moore, J. S.; Zhang, J. S. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1992**, *31*, 922-924.
- (21)Zhang, W.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12796-12796.
- (22)Horowitz, G. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 365-377.
- (23)Tsumura, A.; Koezuka, H.; Tsunoda, S.; Ando, T. *Chemistry Letters* **1986**, 863-866.
- (24)Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8074-8075.
- (25)Xiao, S. X.; Myers, M.; Miao, Q.; Sanaur, S.; Pang, K. L.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 7390-7394.
- (26)Armitage, D.; Price, F. P. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1977**, *38*, 587-595.
- (27)Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.
- (28)Stewart, D.; McHattie, G. S.; Imrie, C. T. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 47-51.
- (29)Imrie, C. T.; Karasz, F. E.; Attard, G. S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3803-3810.
- (30)Kumar, S. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 83-109.

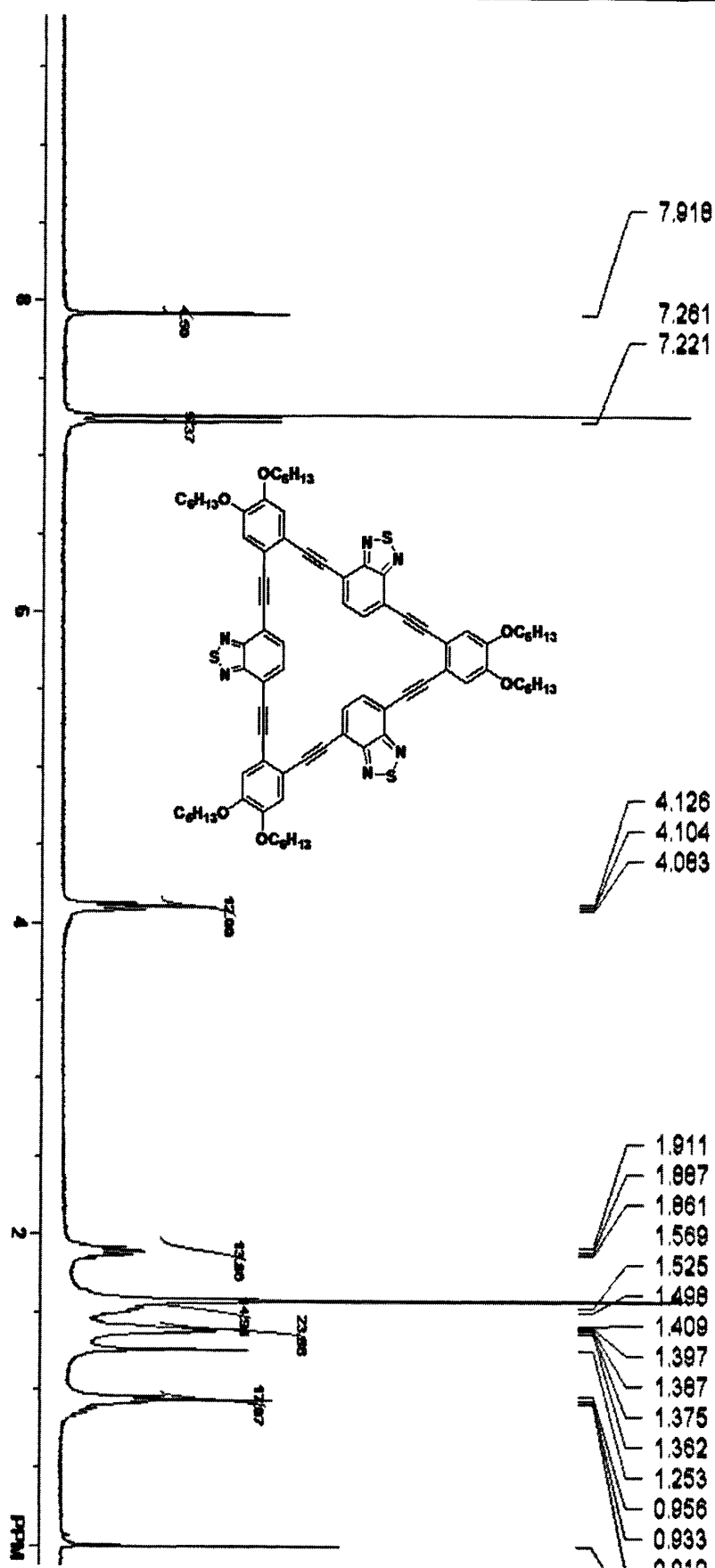
- (31)Kouwer, P. H. J.; Jager, W. F.; Mijs, W. J.; Picken, S. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4336-4342.
- (32)Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hagele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 4832-4887.
- (33)Shetty, A. S.; Zhang, J. S.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 1019-1027.
- (34)Lahiri, S.; Thompson, J. L.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11315-11319.
- (35)Prest, P. J.; Prince, R. B.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5933-5939.
- (36)Coluccini, C.; Dondi, D.; Caricato, M.; Taglietti, A.; Boiocchi, M.; Pasini, D. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 1640-1649.
- (37)Imrie, C. T.; Karasz, F. E.; Attard, G. S. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1993**, *14*, 351-357.
- (38)Moore, J. S. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 402-413.
- (39)Hisaki, I.; Sakamoto, Y.; Shigemitsu, H.; Tohnai, N.; Miyata, M.; Seki, S.; Saeki, A.; Tagawa, S. *Chemistry-A European Journal* **2008**, *14*, 4178-4187.
- (40)Dieck, H. A.; Heck, F. R. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *93*, 259-263.
- (41)Cassar, L. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *93*, 253-257.
- (42)Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Letters* **1975**, 4467-4470.
- (43)Sonogashira, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *653*, 46-49.
- (44)Negishi, E.; Anastasia, L. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 1979-2017.
- (45)Thorand, S.; Krause, N. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 8551-8553.
- (46)Kitamura, C.; Saito, K.; Nakagawa, M.; Ouchi, M.; Yoneda, A.; Yamashita, Y. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 3373-3376.
- (47)Bhatt, M. V. *Tetrahedron* **1964**, *20*, 803-821.

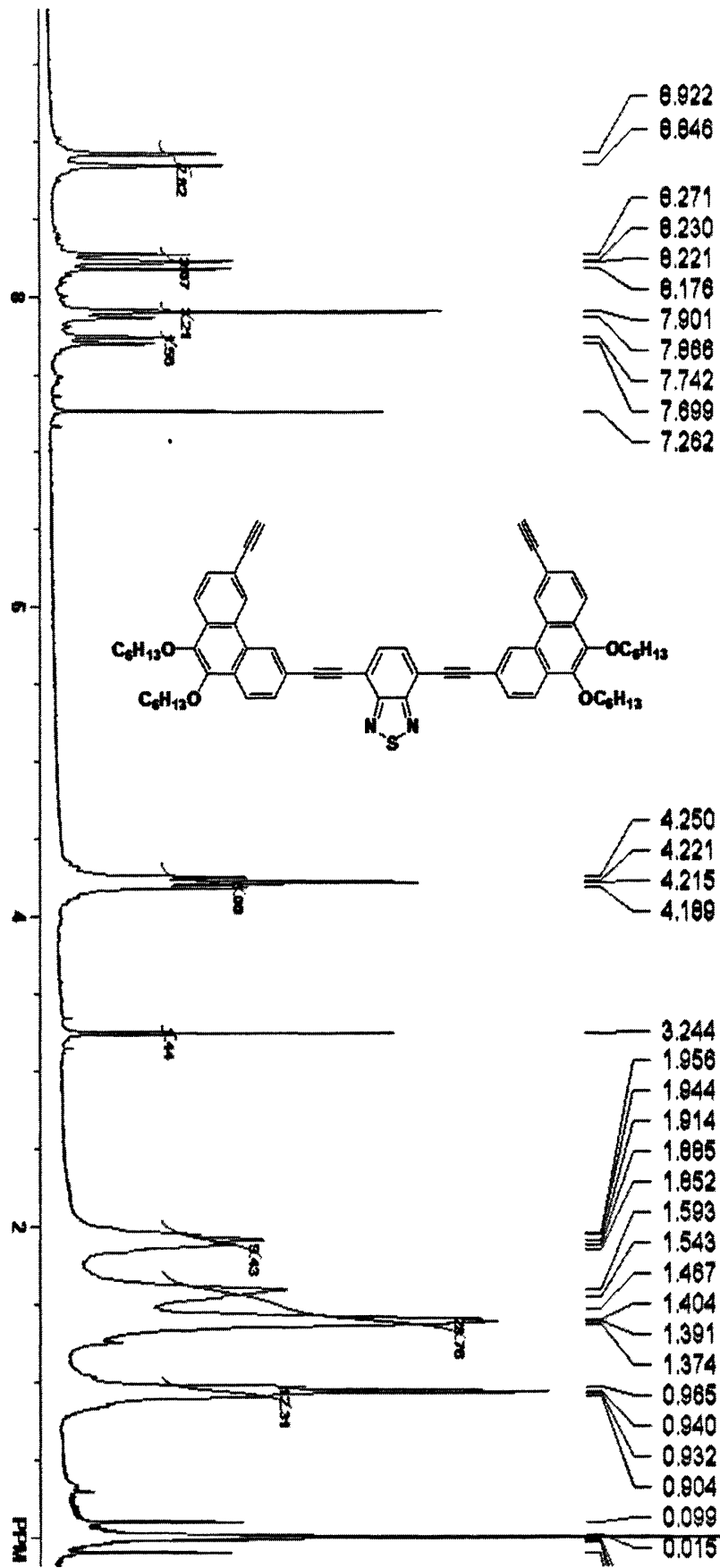
- (48) Cristau, H. J.; Ouali, A.; Spindler, J. F.; Taillefer, M. *Chemistry-A European Journal* **2005**, *11*, 2483-2492.
- (49) Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J. L.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J. C.; Zang, L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7390-7398.
- (50) Gesquiere, A.; Jonkheijm, P.; Hoebe, F. J. M.; Schenning, A. P. H. J.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Meijer, E. W. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1175-1179.
- (51) Langhals, H. *Chemische Berichte-Recueil* **1985**, *118*, 4641-4645.
- (52) Wurthner, F. *Chemical Communications* **2004**, 1564-1579.
- (53) Nagao, Y.; Misono, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1981**, *54*, 1191-1194.
- (54) Yang, X.; Xu, X. H.; Ji, H. F. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 7196-7202.
- (55) Troster, H. *Dyes and Pigments* **1983**, *4*, 171-177.
- (56) Kaiser, H.; Lindner, J.; Langhals, H. *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 529-535.
- (57) Demmig, S.; Langhals, H. *Chemische Berichte-Recueil* **1988**, *121*, 225-230.
- (58) Rademacher, A.; Markle, S.; Langhals, H. *Chemische Berichte-Recueil* **1982**, *115*, 2927-2934.
- (59) Quante, H.; Geerts, Y.; Mullen, K. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 495-500.
- (60) Yukruk, F.; Dogan, A. L.; Canpinar, H.; Guc, D.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2005**, *7*, 2885-2887.

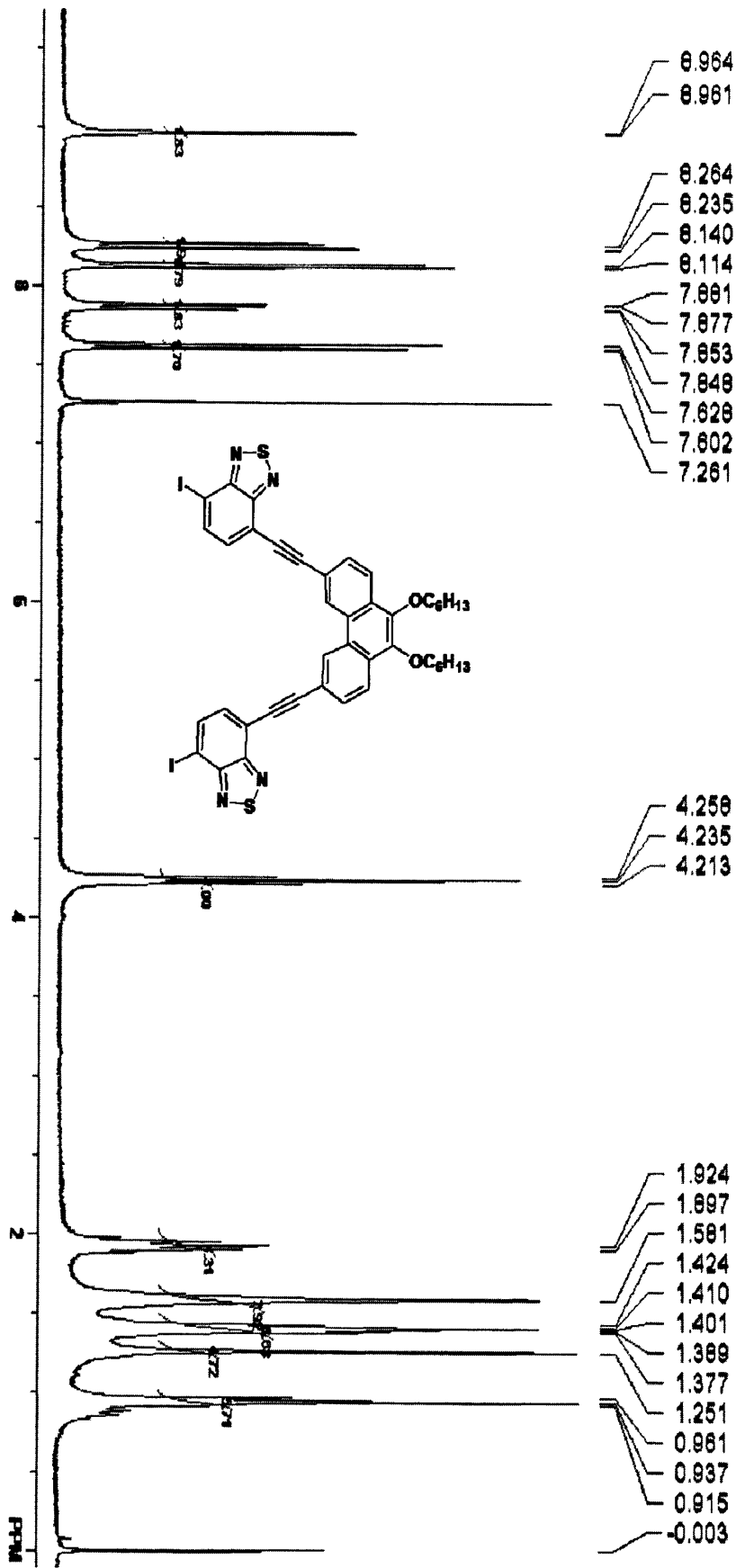
附录 本论文合成的最终化合物的核磁共振谱图

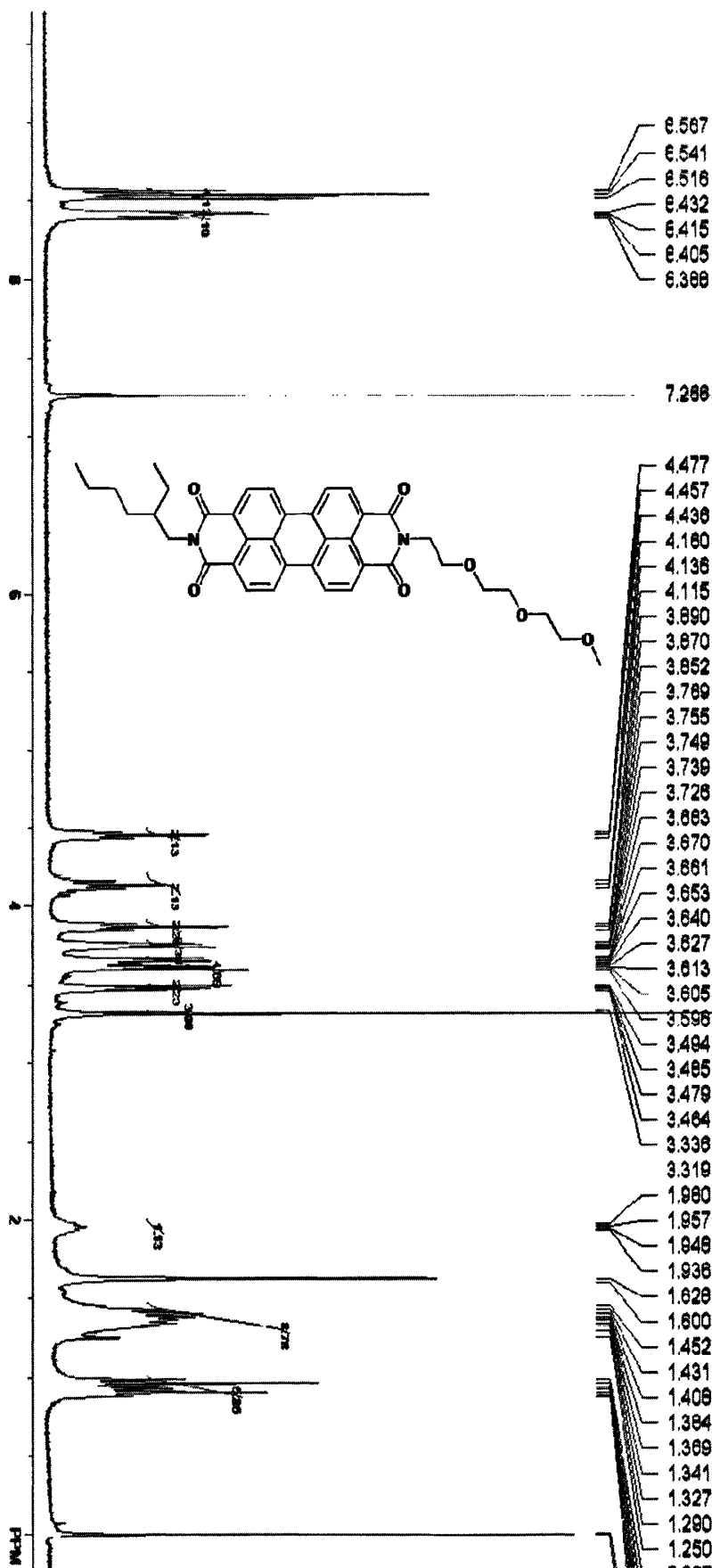


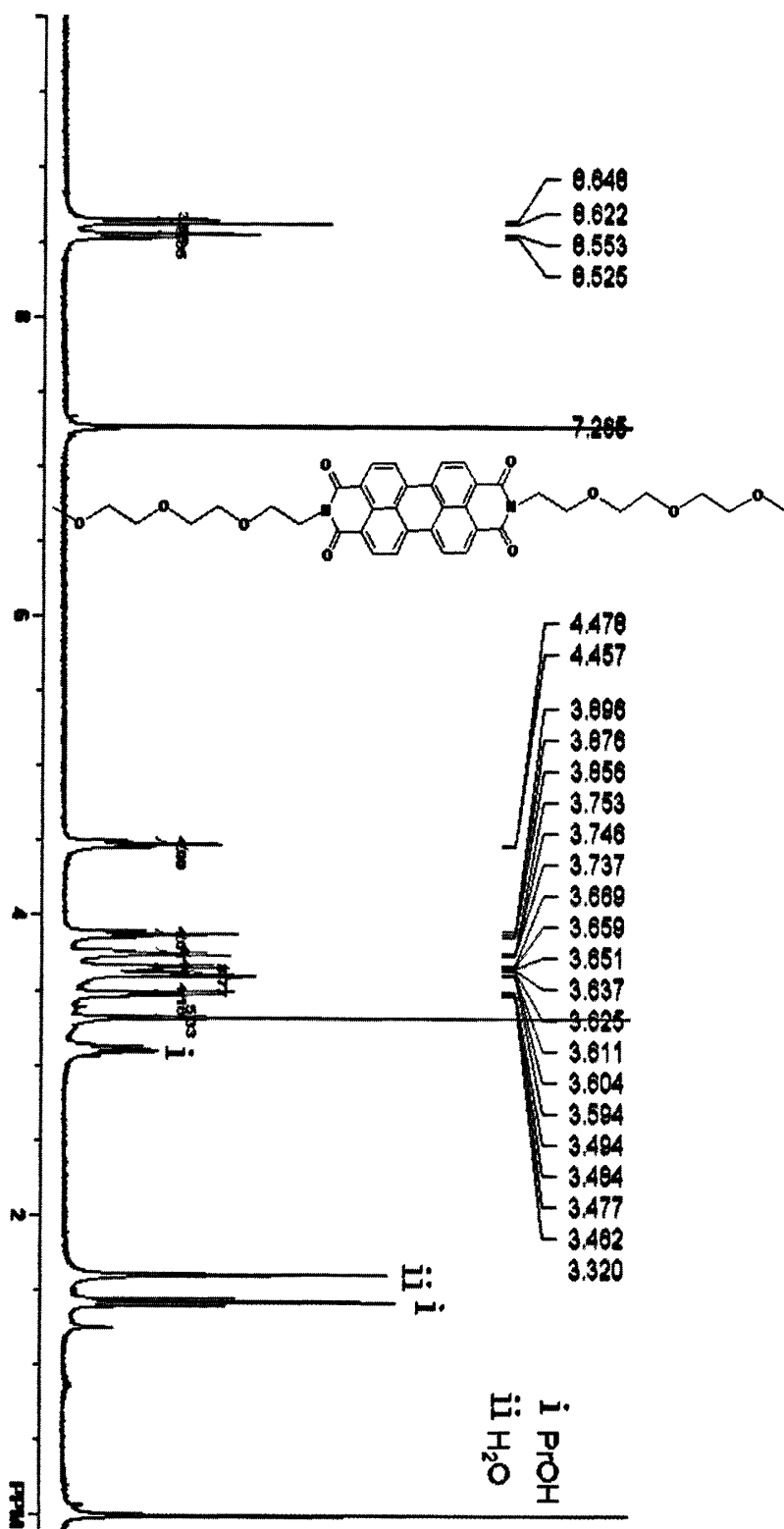


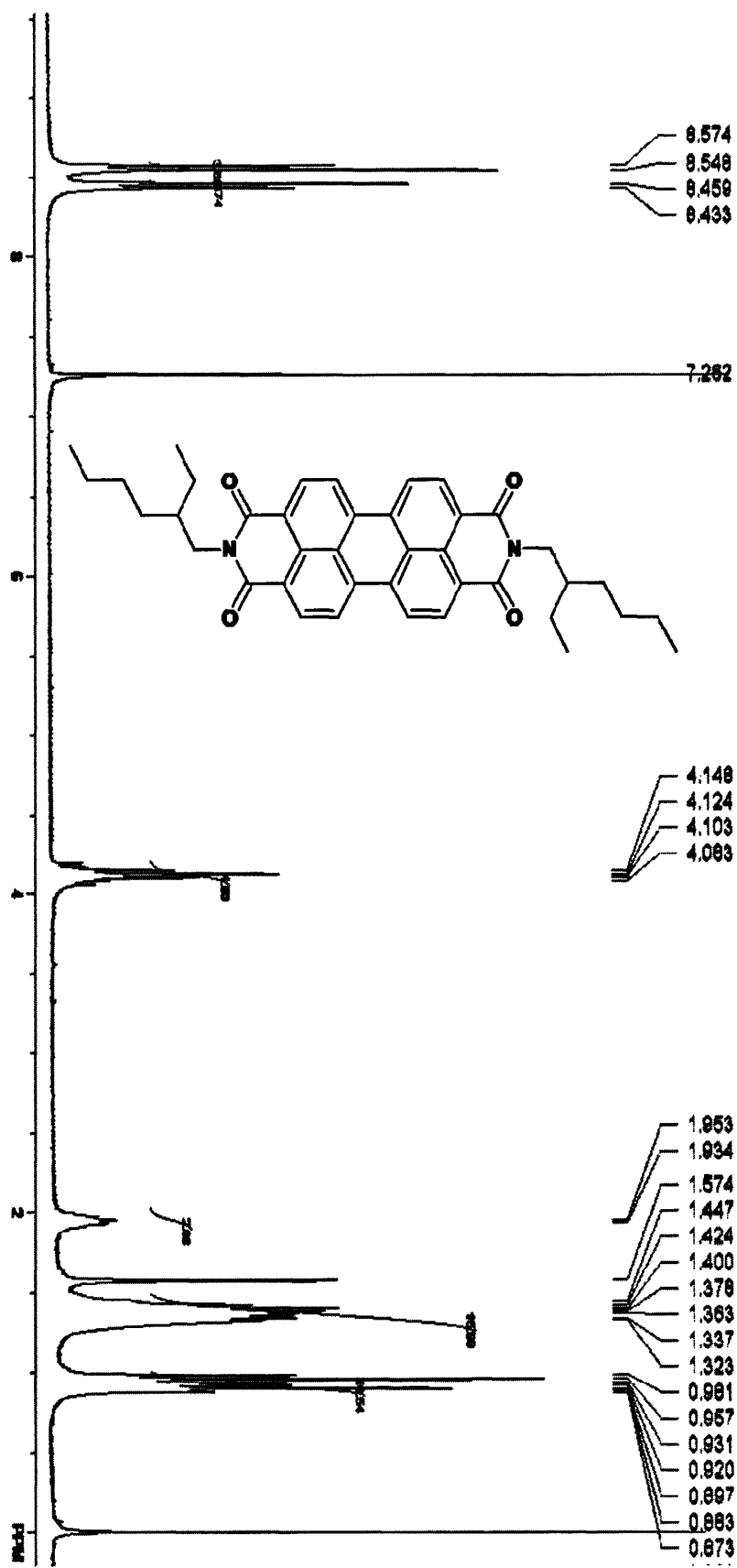












致谢

首先，我要感谢赵达慧老师接受我转入这个科研小组，给我提供了良好的实验条件，进组以来赵老师对我在科研上的耐心指导和严格要求才使我不断提高和进步。赵老师在科研工作中治学严谨，精益求精，在这个课题组学习生活的这两年中，我所受到的锻炼以及赵老师的言传身教，将会让我终生受益。赵老师不仅在学业上给我以精心指导，同时还在思想、生活上给我以无微不至的关怀，在此谨向赵老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意！

我还要感谢马玉国老师和裴坚老师在组会上给予的指导和帮助，二位老师以他们渊博的学识和丰富的研究经验，给我提供了很多解决问题的思路和方法，在此向二位老师表示衷心的感谢！

我还要感谢陈树森博士和胡渭、朱宁波、晏崎帆三位同学在实验中的给予的大量指导和帮助，以及罗嘉师兄、李田和黄禾琳同学在大环分子的表征中所给予的大力帮助。感谢在进组之初王琦、岳衍、唐雯、李田、王祎、黄禾琳、吴昊、彭晨、伍华兵、修远等同学无私地跟我分享实验室里的各种经验。感谢课题组其他同学以及马老师课题组的各位同学：于跃、韩书亮、倪犇博、高凡、舒志斌、范远鹏、陈昊、秦伟、吴惠娴、蔡康、喻超、乔博、翟优、骆周扬、翟峰、王冉冉，大家同舟共济、互相帮助，为课题组营造了浓厚的学术氛围和愉快融洽的学习环境，彼此建立了深厚的友谊，我在此向大家表示由衷的谢意并致以最美好的祝福！

最后，我要感谢我的母亲和父亲，在我在外读书期间你们的牵挂和关心是我最大的动力。

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名：白传江 日期：2010年6月7日

学位论文使用授权说明

(必须装订在提交学校图书馆的印刷本)

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
- 学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务，在校园网上提供服务；
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版，授权学校☐一年/☐两年/☐三年以后，在校园网上全文发布。

(保密论文在解密后遵守此规定)

论文作者签名：白传江 导师签名：赵延超

日期：2010年6月10日

