

喹唑啉酮类化合物的合成及光电性能

贾建洪, 王文标, 胡成坤, 李 唐, 叶孙斌, 高建荣

(浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以 5-溴靛红和 2,5-二溴吡啶为原料, 合成了 2,8-二溴-11H-吡啶并[2,1-b]喹唑啉-11-酮 (II), 再通过 Suzuki 偶联反应在分子两侧用三芳胺等供电子基团进行了修饰, 合成了 3 个喹唑啉酮衍生物, 收率在 68%~85%, 其结构经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 MS 确证。通过 UV-Vis、FL 测试考察了其光学性能, 用循环伏安法和理论计算考察了其电化学性质。结果表明: 在喹唑啉酮母体分子两侧接入供电子基团延长了分子的 π 共轭体系, 增加了喹唑啉酮母体两侧的空间位阻, 减少了分子间的 π - π 堆积, 两侧的供电子基团与喹唑啉酮母体形成了推挽结构, 有利于分子内的电子转移, 减少电子由基态到激发态的跃迁能, 其中接入三芳胺基团的 2,8-双(4-(二苯基氨基)苯基)-11H-吡啶并[2,1-b]喹唑啉-11-酮 (IIIa) 的能带隙 (E_{gap}) 最小, 为 2.2533 eV, 而未修饰的喹唑啉酮母环 (I) 的能带隙 E_{gap} 为 2.7231 eV。喹唑啉酮化合物的能带隙具有明显优势, 该类化合物是一类潜在的三阶非线性光学功能材料。

关键词: 喹唑啉酮类; 光学材料; 推挽结构; 功能材料

中图分类号: O626 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-2011-06

Synthesis and Optical Properties of Quinazolinone Derivatives

JIA Jian-hong, WANG Wen-biao, HU Cheng-kun, LI Tang, YE Sun-bin, GAO Jian-rong

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: 2,8-Dibromo-11H-pyrido[2,1-b]quinazolin-11-one (II) was synthesized from 5-bromoisatin with 2,5-dibromopyridine. Then three new quinazolinone derivatives with yields between 68% and 85% were obtained via Suzuki coupling reaction. These compounds were characterized by NMR and MS. Their optical physical properties were investigated by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Their electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry and theoretical calculation methods. The results showed that the introduction of donor groups on the planar structure of parent ring extended the π -conjugation system, reduced the π - π intermolecular stacking of parent ring compound. Furthermore, the formation of push-pull structure by connecting donor groups to quinazolinone backbone not only facilitated the intramolecular electron transfer but also decreased the transition energy of electrons from the ground state to the excited state. Among these compounds, the band gap (E_{gap}) of 2,8-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-11H-pyrido[2,1-b]quinazolin-11-one (IIIa) with a triarylamine group incorporated was the smallest (2.2533 eV), while that of the unmodified quinazolinone parent ring (I) was 2.7231 eV. These quinazolinone derivatives had obvious E_{gap} advantages, which were a kind of potential third-order nonlinear optical materials.

Key words: quinazolinone derivatives; optical materials; push-pull structure; functional materials

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (21452001)

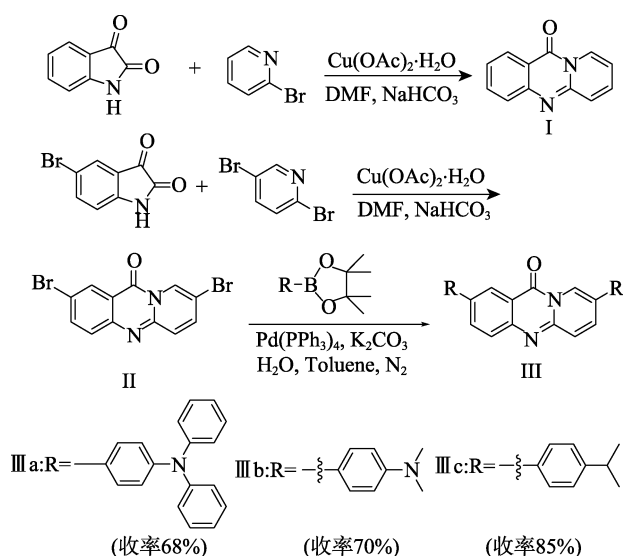
喹唑啉酮是一类较为常见的稠杂环化合物, 在很多天然和合成药物中都有类似的结构^[1-3], 不同的喹唑啉酮衍生物显示出多样的药理活性, 如: 抗发

炎、抗过敏、抗惊厥、镇静催眠、降血压和抗癌^[4-6]。同时, 喹唑啉酮作为一类分子内共轭的电子转移化合物, 具有刚性的共面结构和良好的受电子能力,

能够减小能隙 (E_{gap}) 并促进分子内电荷转移过程, 这些性质让喹啉酮分子应用于防伪荧光剂中^[7-8], 但是鲜有文献报道喹啉酮分子的修饰和在有机光学材料上的应用。

大量的光学材料是由 D- π -A、D-A-D、D-A 等构型组成^[9], 其中, 电子通过共轭连接体从供体部分转移到受体部分, 这些构型广泛应用于三阶非线性材料^[10-11], 如在太阳能敏化电池^[12-13]等领域取得了较好的效果。从有机化合物结构来看, 喹啉酮被认为是缺电子的芳基体系, 可修饰位点较多, 在两边接入 π -共轭电子给体后可以形成 D-A-D 结构, 可以进行良好的分子内电荷转移 (ICT)。电子给体是有机光学材料极其重要的一部分, 传统的三芳胺、二甲基苯胺等由于其良好的给电子性能被认为是理想的电子给体, 通过接入这些基团还能够有效地延长 π 共轭体系, 增加喹啉酮母体两侧的空间位阻, 减少分子间的 π - π 堆积。

本文参考文献[14]的合成方法, 以 5-溴靛红和 2,5-二溴吡啶为原料, 合成了 11H 吡啶并[2,1-b]喹啉-11-酮 (I) 和 2,8-二溴-11H-吡啶并[2,1-b]喹啉-11-酮 (II), 再通过 Suzuki 偶联反应应用三芳胺、二甲基苯胺等在其分子两侧进行修饰, 合成 3 个喹啉酮衍生物 (III a~c), 其结构经 ¹HNMR、¹³CNMR 和 MS 表征。并用紫外吸收光谱, 荧光发射光谱考察了 III a~c 的光学性能, 用循环伏安法和理论计算考察了的电化学性质。以期得到具有良好分子内电荷转移且能带隙 E_{gap} 较低的化合物, 合成路线如下所示:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5-溴靛红、2,5-二溴吡啶、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、4-异丙基苯基硼酸频哪醇酯、4-(*N,N*-二甲氨基)苯基硼酸频

那醇酯、4-(二苯基氨基)苯基硼酸频哪醇酯, AR, 上海韶远化学科技有限公司。

AVANCE III 500MHz 型核磁共振仪, 瑞士 Bruker 公司; AB SCIEX 5800 MALDI TOF/TOF 质谱仪, 美国应用生物系统公司; 显微数字熔点仪 X-4, 杭州科晓化工仪器设备有限公司; UV-1800 型紫外分光光度计、RF-6000 PC 型荧光分析仪, 日本岛津公司; 电化学工作站 IVIUM V63126, 天津德尚科技有限公司。

1.2 喹啉酮衍生物的合成

将 5-溴靛红 (1.13 g, 5 mmol)、2,5-二溴吡啶 (1.18 g, 5 mmol)、碳酸氢钠 (0.84 g, 10 mmol) 和 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.20 mg, 1 mmol) 倒入 250 mL 单口烧瓶中, 加入 20 mL DMF, 120 °C 下搅拌反应 24 h, 冷却至室温后将反应液倾入 150 mL 饱和食盐水中, 待固体完全析出, 过滤, 滤饼经硅胶柱层析提纯 [展开剂: $V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2 : 1$] 得到产物 II 1.17 g, 收率为 67%。将 II (0.35 g, 1 mmol), 与 4-异丙基苯基硼酸频哪醇酯 [或 4-(*N,N*-二甲氨基)苯基硼酸频那醇酯、4-(二苯基氨基)苯基硼酸频那醇酯 (3.0 mmol)], 碳酸钾 (0.55 g, 4.0 mmol), 四(三苯基膦)钯 (0.11 g, 0.1 mmol) 置于 25 mL Schlenk 管中, 利用氮气置换 3 次, 并在氮气保护下注入 10 mL 蒸馏水, 于室温搅拌 15 min 后再注入 20 mL 甲苯, 90 °C 反应 24 h, 减压蒸馏除去溶剂, 通过硅胶柱层析提纯 [展开剂: $V(\text{石油醚}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1 : 1$] 得到目标产物 III a~c。

2,8-双(4-(二苯基氨基)苯基)-11H-吡啶并[2,1-b]喹啉-11-酮 (III a): 淡黄色固体, 0.46 g, 收率为 68%。
¹HNMR (500 MHz, CHCl_3 -*d*), δ : 9.08 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 8.66 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.10 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H), 7.90~7.80 (m, 2H), 7.68~7.60 (m, 3H), 7.57~7.49 (m, 2H), 7.36~7.25 (m, 9H), 7.23~7.14 (m, 10H), 7.15~7.01 (m, 5H); ¹³CNMR (126 MHz, CHCl_3 -*d*), δ : 158.96, 148.41, 147.68, 147.51, 147.28, 147.04, 146.43, 137.59, 135.84, 134.42, 133.68, 133.22, 129.45, 129.35, 129.28, 128.87, 127.79, 127.32, 126.26, 124.98, 124.90, 124.65, 124.08, 123.66, 123.55, 123.34, 123.28, 123.19, 122.48, 116.40, 77.28, 77.03, 76.77. ESI- HRMS, m/z : 683.28 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 熔点为 332 °C。

2,8-双(4-(二甲氨基)苯基)-11H-吡啶并[2,1-b]喹啉-11-酮(III b): 淡黄色固体, 0.30 g, 收率为 70%。
¹HNMR (500 MHz, CHCl_3 -*d*), δ : 9.04 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 8.64 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.10 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H), 7.86~7.79 (m, 2H), 7.71~7.66 (m, 2H), 7.61~7.51 (m, 3H), 6.93~6.77 (m, 5H), 3.03 (d, $J = 4.0$ Hz, 13H); ¹³CNMR (126 MHz, CHCl_3 -*d*), δ : 159.10, 150.52, 150.17, 146.79, 146.20, 137.99, 134.24, 133.33, 127.72, 127.50, 127.27, 127.23, 126.54, 126.10, 123.21, 123.08, 121.33, 116.47, 112.78, 112.71, 77.28, 77.02, 76.77, 40.49, 40.36. ESI- HRMS, m/z : 435.21 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 熔点为 319 °C。

2,8-双(4-异丙基苯基)-11*H*-吡啶并[2,1-*b*]喹啉-11-酮(IIIc): 淡黄色固体, 0.37 g, 收率为 85%。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CHCl_3-d), δ : 9.08 (dd, $J = 2.1, 0.8$ Hz, 1H), 8.79~8.56 (m, 1H), 8.09 (dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, 1H), 7.85~7.78 (m, 2H), 7.70~7.65 (m, 2H), 7.60~7.55 (m, 3H), 7.39~7.33 (m, 4H), 2.98 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.31 (dd, $J = 6.9, 3.6$ Hz, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CHCl_3-d), δ : 159.08, 149.51, 148.59, 147.46, 146.64, 137.99, 137.14, 134.50, 133.99, 133.28, 127.44, 127.37, 127.10, 127.06, 126.58, 126.45, 126.40, 124.59, 123.06, 116.42, 77.29, 77.04, 76.78, 33.89, 33.84, 23.99, 23.92. ESI-HRMS, m/z : 433.22 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 熔点为 229 °C。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的紫外可见吸收光谱

3 个目标化合物 (III a~c) 和喹啉酮母环 (I) 的紫外-可见吸收光谱见图 1, 紫外检测溶剂为 CH_2Cl_2 , 浓度均为 4×10^{-5} mol/L, 具体数据见表 1。

由图 1 和表 1 可知, 在 III a~c 的光谱中观察到两个突出的吸收特征峰。较低波长 (300~320 nm) 的谱带与分子共轭体系扩展的 $\pi-\pi^*$ 跃迁有关。较高波长 (350~380 nm) 处的谱带可能与分子中喹啉酮单元的 $\pi-\pi^*$ 跃迁有关。与化合物 I 相比, III a~c 的紫外吸收发生了红移, 将原因归纳如下: (1) 引入三芳胺等供电子基团后延长了分子的 π 共轭体系, 使得光谱发生红移^[15-16]; (2) 引入三芳胺等供电子基团后增强了分子内的电荷转移, 有利于降低光学带隙值^[17]。化合物 III a~c 之间在高波长的位移差距不明显。这些数据说明, 喹啉酮上的取代基对于化合物的基态与激发态都会产生影响, 在活性位上引入特定的官能团可以调节化合物的光学性质。

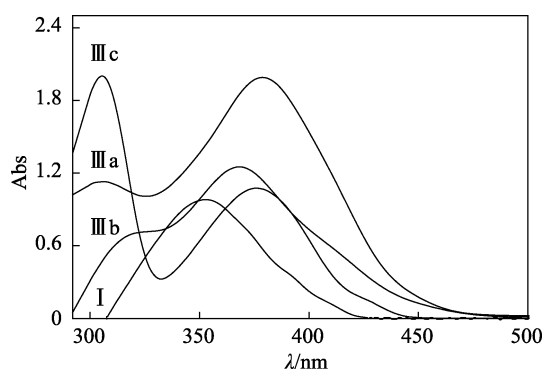


图 1 化合物 I, III a~c 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of compounds I and III a~c

表 1 化合物 I, III a~c 紫外光谱数据

Table 1 UV-vis data of compounds I and III a~c

	I	III a	III b	III c
$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	354	296, 380	326, 368	305, 377

2.2 目标化合物的荧光发射光谱

图 2 为 3 个目标化合物 (III a~c) 和喹啉酮母环 (I) 的荧光发射光谱, 荧光检测溶剂为 CH_2Cl_2 , 浓度均为 3×10^{-6} mol/L, 具体数据见表 2。

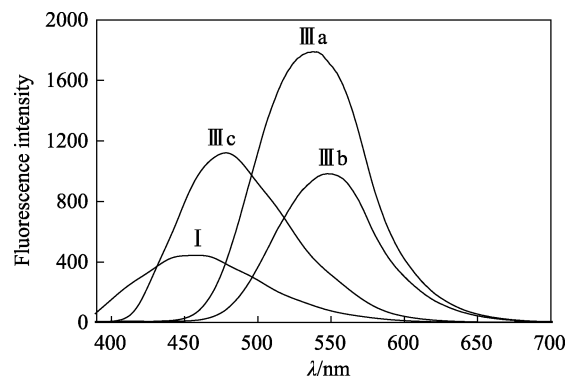


图 2 化合物 I, III a~c 的荧光发射光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of compounds I and III a~c

表 2 化合物 I, III a~c 在 CH_2Cl_2 中的荧光发射光谱数据
Table 2 Fluorescence data of compounds I and III a~c in CH_2Cl_2

	I	III a	III b	III c
$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	361	382	371	379
$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	442	536	549	473

由图 2 和表 2 可知, 化合物 I, III a~c 的激发波长分别为 361、382、371、379 nm, 在此波长下化合物能得到最大荧光发射强度, 化合物 I, III a~c 最大发射波长分别为 442、536、549 和 473 nm。这些数据反映出化合物 III a~c 具有比化合物 I 更大的发射峰, 主要是由于分子内电荷转移引起的, 有利于化合物吸收能量跃迁至高能量轨道激发态。III a 和 III b 相比于 III c 发生了明显的红移, 这是由于三芳胺和 *N,N*-二甲基苯胺的供电性强于异丙基苯^[18]。

此外, 还测试了 3 个化合物在不同极性溶剂下的荧光发射光谱, 如图 3 所示, 具体数据归纳于表 3。

由图 3 和表 3 可见, 化合物 III c 的荧光发射光谱受溶剂极性的影响不大, 这说明激发态分子均以一种形态存在。III a 和 III b 都具有较强的供电子基团, 是典型的 ICT 型分子, 它们在不同溶剂中的荧光发射光谱反映了 ICT 型分子的主要特点, III a 和 III b 的荧光波长会随着溶剂极性的增大而发生红移, 而且荧光强度会随着溶剂极性的增大而减小^[19]。

2.3 目标化合物的电化学性质及理论计算

为了进一步研究取代基变化对喹啉酮分子电化学性质的影响, 利用循环伏安法进行了分析。以标准的三电极体系 (以铂碳为工作电极, 铂丝为辅助电极, Ag/AgNO_3 电极为参比电极, 以二茂铁做内标物) 为电解池, 四丁基六氟磷酸铵 (TBAPF_6) 为支持电解质, 溶剂为 CH_2Cl_2 , 溶液浓度均为 1.0×10^{-3} mol/L,

扫描速度为 100 mV/s, I, III a~c 在内的 4 个化合物的循环伏安曲线如图 4 所示, 数据见表 4。

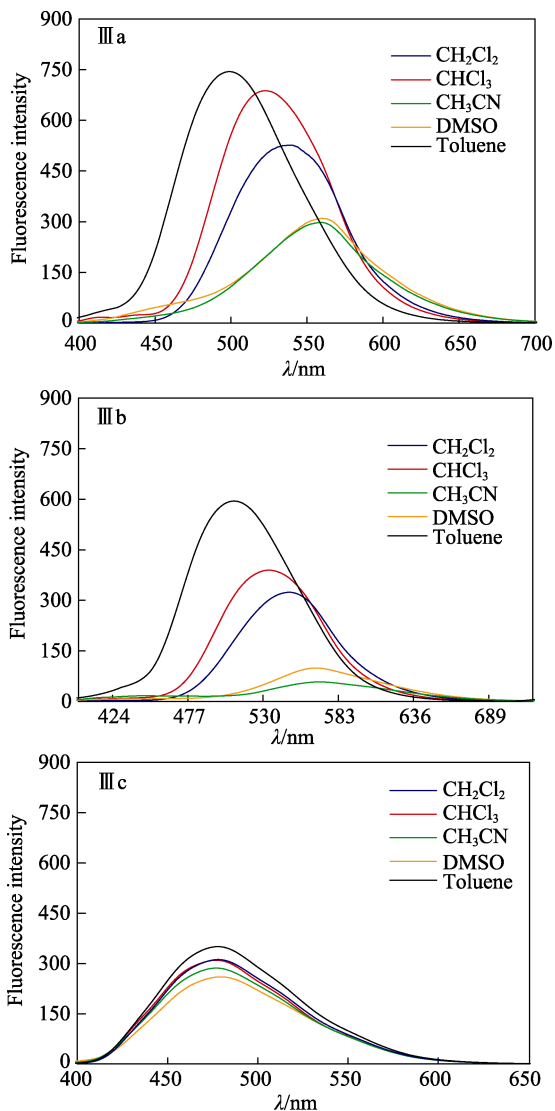


图 3 化合物 III a~c 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱
Fig. 3 Fluorescence spectra of compounds III a~c in various solvents

表 3 化合物 III a~c 在不同溶剂中的荧光光谱性质
Table 3 Fluorescence spectral characteristics of compounds III a~c in different solvents

	λ_{em}/nm				
	Toluene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	DMSO
III a	501	521	536	558	560
III b	510	535	549	567	569
III c	470	471	473	473	476

由图 4 可见, 这些化合物都显示出一个氧化峰和一个还原峰。I, III a~c 的 HOMO/LUMO 能级值分别为 -5.1322 eV/-2.2214 eV, -4.9123 eV/-2.3817 eV, -4.8911 eV/-2.3344 eV 和 -4.9851 eV/-2.1986 eV。从中可以发现接入供电子基团后, 化合物的 HOMO 能级得到了提高, 从而减少了分子的能带隙 E_{gap} 。

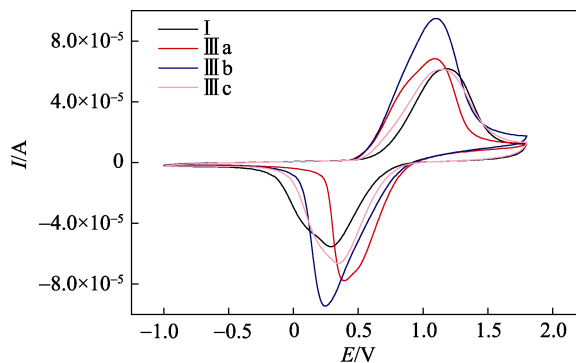


图 4 喹唑啉酮衍生物在 CH₂Cl₂ 中的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammograms of quinazolinone derivatives in CH₂Cl₂

表 4 化合物 I, III a~c 的电化学数据

Table 4 Cyclic voltammetric data of compounds I and III a~c

	实验值			计算值		
	HOMO	LUMO	E_{gap}/eV	HOMO	LUMO	E_{gap}/eV
I	-5.1322	-2.2214	2.9108	-5.1469	-2.4238	2.7231
III a	-4.9123	-2.3817	2.5306	-4.8855	-2.6322	2.2533
III b	-4.8911	-2.3344	2.5567	-4.9091	-2.6276	2.2815
III c	-4.9851	-2.1986	2.7865	-5.0233	-2.4222	2.6011

通常, 分子内电荷转移特性对分子的光学性能具有实质性的影响。对于合适的光学材料, HOMO 大部分位于供体部分上, 而 LUMO 局部在受体部分上。通过理论计算进一步模拟了喹唑啉酮衍生物的前线分子轨道, 如图 5 所示。

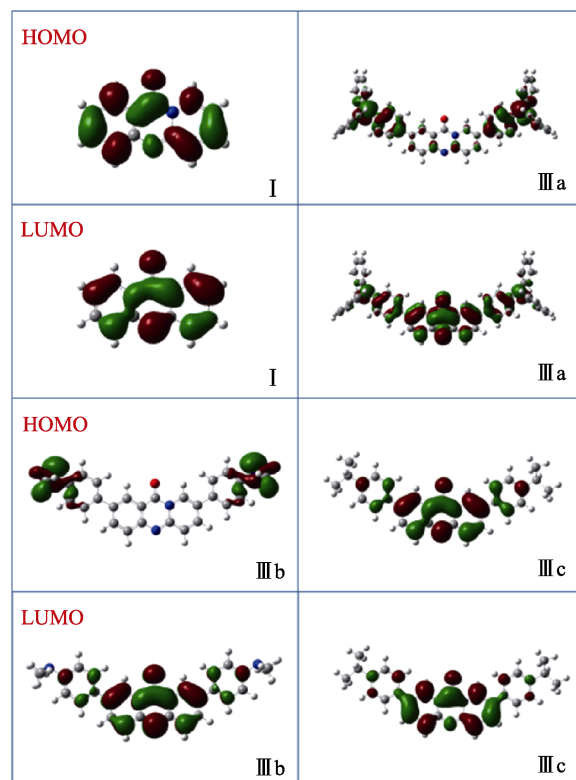


图 5 理论计算喹唑啉酮衍生物的前线分子轨道
Fig. 5 DFT-calculated frontier molecular orbitals of the quinazolinone derivatives

由图 5 可见, 化合物 I 的 HOMO 和 LUMO 主要分布在喹唑啉酮骨架上。对于化合物 III a~b, HOMO 的电荷密度大部分分布于供电子基团上, 而 LUMO 的电荷密度则分布于喹唑啉酮骨架上, 反映出较好的分子内电荷转移和电荷分布, 而 III c 由于异丙基苯的供电性不够强, 分子内电荷转移较弱, 所以电荷分布不是很好。图 5 清楚地显示了这些分子由供体向受体片段的电荷转移。

除此之外, 还计算了化合物 I, III a~c 的能带隙^[20], 如图 6 所示。

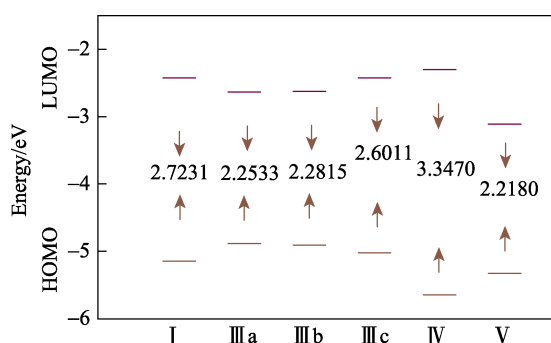


图 6 理论计算下 I, III a~c, IV^[21], V^[17] 的分子前线轨道能级

Fig. 6 Energy levels of DFT-calculated frontier molecular orbitals

对比图 6 及表 4, 可以发现计算值与实验值吻合, 这表明实验数据与理论计算结果一致。这些数据表明供电子基团显著活化了分子的 HOMO 并提高 HOMO 能级, 导致化合物 III a~c (2.2533 eV, 2.2815 eV 和 2.6011 eV) 的 E_{gap} 明显比 I (2.7231 eV) 小很多。其中, 化合物 III a 具有最小的 E_{gap} , 这归因于三芳胺的良好的给电子性质。在近几年的三阶非线性光学材料研究中, 推挽型有机共轭小分子由于其具有较短的响应时间、介电常数低、光学损伤阈值高、机械强度高、加工性能优良、分子可塑性高, 已经成为了三阶非线性研究的热点与重点, 本文合成的化合物 III a~c 也是推挽型有机共轭小分子, 经过研究发现三阶非线性材料的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 与分子的 E_{gap} 具有规律性的联系, 具有较低 E_{gap} 的有机共轭小分子会有更加强的三阶非线性响应。化合物(IV): (*E*)-*N*-二茂铁乙烯-3-硝基苯胺^[21]和化合物(V): 2,9-二(苯乙烯基)-*N,N'*-二(正辛基)喹吡啶酮^[17]是已报道的具有强三阶非线性响应的有机共轭小分子, 其中 IV 的 E_{gap} 为 3.3470 eV, 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 6.034×10^{-13} esu, V 的 E_{gap} 为 2.2180 eV, 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 4.423×10^{-12} esu。通过与 IV 和 V 的 E_{gap} 的比较, 发现喹唑啉酮衍生物预期也能得到较高的三阶非线性响应, 是一类潜在的三阶非线性光学材料。

3 结论

本文合成了 3 个具有推挽型结构的喹唑啉酮衍生物, 并进行了一系列表征。理论和实验数据表明, 通过对喹唑啉酮母体的修饰, 延长了分子的 π 共轭体系, 增加了喹唑啉酮母体两侧的空间位阻, 减少分子间的 π - π 堆积。两侧的供电子基团与喹唑啉酮母体形成了推挽结构, 有利于分子内的电子转移, 减少电子由基态到激发态的跃迁能, 其中的 III a 的能带隙 E_{gap} 最小, 为 2.2533 eV, 而未修饰的 I 的能带隙 E_{gap} 达到了 2.7231 eV, 通过与已报道的三阶非线性材料分子相比, 发现喹唑啉酮衍生物预期也能得到较高的三阶非线性响应, 是一类潜在的三阶非线性光学材料, 在下一步的工作中, 可以对喹唑啉酮分子进行进一步的修饰, 比如在喹唑啉酮母环上接入丙二酰等吸电子基团增强喹唑啉酮母环的吸电子能力, 以期获得更好的分子内电荷转移及更小的能带隙 E_{gap} 。

参考文献:

- [1] Maity A, Mondal S, Paira R, *et al.* A novel approach for the one-pot synthesis of linear and angular fused quinazolinones[J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 42(38): 3033-3037.
- [2] El-Azab A S, Eltahir K E. Design, synthesis and anticonvulsant evaluation of novel 8-substituted-4(3H)-quinazolines[J]. *Medicinal Chemistry Research*, 2012, 21(11): 3785-3796.
- [3] Donner E J, Snead O C. New generation anticonvulsants for the treatment of epilepsy in children[J]. *NeuroRx*, 2006, 3(2):170-180.
- [4] Wolfe J F, Rathman T L, Sleevi M C, *et al.* ChemInform abstract: synthesis and anticonvulsant activity of some new 2-substituted 3-aryl-4(3H)-quinazolines[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1990, 33(1): 161-166.
- [5] Schwender C F, Sunday B R, Herzig D J. ChemInform abstract: 11-oxo-11H-pyrido[2,1-b]quinazoline-8-carboxylic acid, an orally active antiallergy agent[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1979, 22(1): 114-118.
- [6] Jiang J B, Hesson D P, Dusak B A, *et al.* Synthesis and biological evaluation of 2-styrylquinazolin-4(3H)-ones, a new class of antimitotic anticancer agents which inhibit tubulin polymerization[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1990, 21(49): 1721-1728.
- [7] Zhang W G, Yang L M, Wang W G, *et al.* Research on synthesis and properties of a new organic falsification-resistant fluorescent reagent 2-[5-bromo-(2-p-toluenesulfonamido)phenyl]-6-bromo-4-(3H)-quinazolinone[J]. *Huaxue Shiji*, 1998, 20(3): 138-140.
- [8] Laila M B, Mosselhi A M, Nagi M E. Nucleosides 8 [18]: ribosylation of fused quinazolines-synthesis of new [1,2,4]triazolo[5,1-b]- and [1,2,4] triazino[3,2-b]quinazoline nucleosides of fluorescence interest[J]. *Journal of Chemistry*, 2013, 13(4): 3-14.
- [9] Qian J, Zhu Z, Qin A, *et al.* High-order non-linear optical effects in organic luminogens with aggregation-induced emission[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 2332-2339.

- [10] Pokladek Z, Ripoche N, Betou M, *et al.* Linear optical and third-order nonlinear optical properties of some fluorenyl- and triarylamine-containing tetracyanobutadiene derivatives[J]. *Chemistry*, 2016, 22(29): 10155-10167.
- [11] Hu C, Chen Z, Xiao H, *et al.* Synthesis and characterization of a novel indoline based nonlinear optical chromophore with excellent electro-optic activity and high thermal stability by modifying the π -conjugated bridges[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 12(5): 5111-5118.
- [12] Chang D W, Ko S J, Kim J Y, *et al.* Multifunctional conjugated polymers with main-chain donors and side-chain acceptors for dye sensitized solar cells (DSSCs) and organic photovoltaic cells (OPVs)[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(22): 1809-1814.
- [13] Liu F, Zhou Z, Zhang C, *et al.* A Thieno[3,4-b]thiophene-based non-fullerene electron acceptor for High-performance bulk-heterojunction organic solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(48): 15523-15526.
- [14] Liu M, Shu M, Yao C, *et al.* Synthesis of pyrido-fused quinazolinone derivatives via copper-catalyzed domino reaction[J]. *Organic Letters*, 2016, 47(26): 824-827.
- [15] Zhang R, Zhao Y, Zhang T, *et al.* A series of short axially symmetrically 1,3,6,8-tetrasubstituted pyrene-based green and blue emitters with 4-tert-butylphenyl and arylamine attachments[J]. *Dyes & Pigments*, 2016, 130(20): 106-115.
- [16] Reig M, Gozávez C, Bujaldón R, *et al.* Easy accessible blue luminescent carbazole-based materials for organic light-emitting diodes[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 137(62): 24-35.
- [17] Jia J, Li Y, Wang W, *et al.* New quinacridone derivatives: structure-function relationship exploration to enhance third-order nonlinear optical responses[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 146(39): 251-262.
- [18] Jiang D, Xue Z, Li Y, *et al.* Synthesis of donor-acceptor molecules based on isoxazolones for investigation of their nonlinear optical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(36): 5694-5700.
- [19] Tian Z D. The synthesis and properties of intramolecular charge transfer organic fluorescent dyes[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology(华东理工大学), 2013.
- [20] Xie L, Chen Y, Wu W, *et al.* Fluorescent coumarin derivatives with large Stokes shift, dual emission and solid state luminescent properties: an experimental and theoretical study[J]. *Dyes & Pigments*, 2012, 92(3): 1361-1369.
- [21] Jia J, Li Y, Gao J. A series of novel ferrocenyl derivatives: Schiff bases-like push-pull systems with large third-order optical responses[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 137(20): 342-351.

(上接第 2010 页)

- [7] Wang L (王丽), Zhou H W (周宏伟), Jiang W Y (蒋文远), *et al.* Hydrophobic modification of nano-silica and its stabilizing effect on Pickering emulsions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33 (3): 252-258.
- [8] Guo S (郭爽), Chen Z Q (陈志强), Ren X F (任笑菲), *et al.* CO₂-responsive emulsion systems[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2017, 29 (7): 695-705.
- [9] Liu K H, Jiang J Z, Cui Z G, *et al.* pH-responsive Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles in combination with a conventional Zwitterionic surfactant[J]. *Langmuir*, 2017, 33 (9): 2296-2305.
- [10] Morse A J, Madsen J, Growney D J, *et al.* Microgel colloidosomes based on pH-responsive poly(tert-butylaminoethyl methacrylate) latexes[J]. *Langmuir*, 2014, 30 (42): 12509-12519.
- [11] Chen J Q, Zhu C Y, Zhen Y, *et al.* Thermally tunable Pickering emulsions stabilized by carbon-dot-incorporated core-shell nanospheres with fluorescence "On-Off" behavior[J]. *Langmuir*, 2018, 34 (1): 273-283.
- [12] Guo X Y, Ma F F, Wang W J, *et al.* Sulfhydryl-modified Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanocomposite: synthesis and toxicity assessment in vitro[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2015, 7 (27): 14983-14991.
- [13] Penfold N J W, Lovett J R, Warren N J, *et al.* pH-responsive non-ionic diblock copolymers: protonation of a morpholine end-group induces an order-order transition[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7: 79-88.
- [14] Li Z F, Richtering W, Ngai T P. Poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface: temperature effect[J]. *Soft Matter*, 2014, 10: 6182-6191.
- [15] Yang H, Zhang H, Peng J X, *et al.* Smart magnetic ionic liquid-based Pickering emulsions stabilized by amphiphilic Fe₃O₄ nanoparticles: Highly efficient extraction systems for water purification[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 485 (1): 213-222.
- [16] Yang F, Liu S, Xu J, *et al.* Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302 (1): 159-169.
- [17] Liu G P (刘国鹏), Wang J (王君), Li W (李伟) *et al.* Aqueous dispersions of MgAl double hydroxide particles of different forms and stabilized Pickering emulsions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2013, 34 (2): 386-393.