

文章编号: 1674-8085(2016)04-0011-05

荧光可控的二噻吩乙烯-萘酰亚胺光致变色化合物的合成及性能研究

李程鹏^{1,2,3,4}, 罗 妙^{1,2,3,4}, 彭元怀^{1,2,3,4}, *王 胜^{1,2,3,4}

(1. 岭南师范学院化学化工学院, 广东, 湛江 524048; 2. 岭南师范学院基础教育学院, 广东, 湛江 524048; 3. 岭南师范学院热带与南海资源协同创新中心, 广东, 湛江 524048; 4. 广东高校新材料工程中心, 广东, 湛江 524048)

摘 要: 用 Suzuki 反应设计并合成了含二噻吩乙烯光致变色单元的萘酰亚胺荧光化合物。所有中间体及目标化合物经核磁 (¹H NMR)、质谱 (MS) 确证了化学结构, 利用紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis)、荧光发射光谱, 荧光寿命研究了含二噻吩乙烯光致变色单元的萘酰亚胺荧光化合物在溶液中和薄膜中的光致变色性能, 结果表明该化合物光致变色前后具有较高的可控荧光对比度, 高的光热稳定性和高的开关量子产率, 在超高密度光存储具有潜在的应用价值。

关键词: 光致变色; 二噻吩乙烯; 萘酰亚胺; 合成; 荧光

中图分类号: O631.3

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2016.04.005

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHOTO-CONTROLLED FLUORESCENT PHOTOCHROMIC BISTHIENYLETHENE WITH NAPHTHALIMIDE

LI Cheng-peng^{1,2,3,4}, LUO Miao^{1,2,3,4}, PENG Yuan-huai^{1,2,3,4}, *WANG Sheng^{1,2,3,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China;

2. College of Basic Education, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China;

3. Tropical South China Sea's Resources Collaborative Innovation Centre, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China;

4. Guangdong University New Material Engineering Technology Development Center, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China)

Abstract: A novel photochromic bisthienylethene with naphthalimide was designed and synthesized by Suzuki coupling reaction. All intermediates and the target compound were identified by ¹H NMR and MS. The photochromic properties of bisthienylethene with naphthalimide in solution and film were investigated by UV-Vis absorption method, fluorescent emission and fluorescent life time. The results showed that the photochromic bisthienylethene with naphthalimide exhibited high fluorescent contrast, photostability, cyclization and cycloreversion quantum yield with UV-Visible light irradiation. It showed the promising application in super-high density optical storage.

Key words: photochromism; bisthienylethene; naphthalimide; synthesis; fluorescent

收稿日期: 2016-02-07; 修改日期: 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21372194); 岭南师范学院科研基金项目(QL1402, QL1515)

作者简介: 李程鹏(1986-), 男, 湖北宜昌人, 实验员, 硕士, 主要从事有机光致变色材料以及信息存储材料研究(E-mail:lcgoo2004@163.com);

罗 妙(1986-), 女, 广东徐闻人, 讲师, 硕士, 主要从事光功能材料研究(E-mail:245372963@qq.com);

彭元怀(1978-), 男, 河南唐河人, 讲师, 硕士, 主要从事生物质功能精细化学品化学研究(E-mail:wutaotech@tom.com);

*王 胜(1974-), 男, 河南上蔡人, 教授, 博士, 主要从事有机功能材料和精细化学品化学研究(E-mail:dyesws@126.com).

近年来,有机光致变色材料作为光响应单元的光学电子器件成为研究的热点,特别是以光子能量控制光信息的全光子型超高密度光存储材料备受关注^[1-2]。有机光致变色材料的许多光化学及光物理性质会随着光致变色反应的进行而发生显著的改变,如光折指数、荧光、电导率、氧化还原电位、手性性能、磁性能等,这些光化学和光物理信号的变化便可以用在光信息存储器件上。在各种信号模式中,双稳态的荧光开关变化最具希望应用于光信息存储分子器件上,因为荧光信号可以用作信息的非破坏读出方式,而且对光较敏感,容易被检测。并且激发荧光发射出的极少量光子不容易导致单边反应从而破坏这些数字信号^[3]。

目前,许多研究团队在利用荧光作为信息存储的非破坏读出方式上做了大量的研究工作,然而目前大多数有机光致变色化合物的荧光信号变化相对比较小且不易检测,记录信息的薄膜往往需要相对大的厚度才能满足信息读出时有足够大的光学差别。在有机光致变色材料中二噻吩乙烯类光致变色化合物是最具应用前景的全光子型光存储材料,具有良好的光、热稳定性,快的响应速度,高的开关量子产率优点,相对独立的编码以及固态中稳定的光致变色反应等。然而,二噻吩乙烯类光致变色母体化合物的荧光都较弱或几乎没有荧光。因此,改善和提高二噻吩乙烯类光致变色化合物的荧光强度是开发高荧光对比度有机光致变色材料的一条重要途径。相比之下在二噻吩乙烯光致变色单元中融入荧光发色团是一个很好的选择,目前,可以将卟啉、氮杂卟啉、喹啉、香豆素以及三苯胺吡啶等荧光发色团接枝到二噻吩乙烯光致变色单元上,通过光致变色反应调节荧光变化,从而实现光致变色荧光分子开关^[4-7]。按照这个思路,我们设计合成了一个高荧光对比度的二噻吩乙烯-萘酰亚胺类荧光光致变色化合物(BTE-NA),其合成路线如图1所示。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

紫外-可见光吸收光谱用 VARIAN-Cary 500 紫外分光光度计;核磁共振氢谱用 Bruker AM 400 型

核磁共振仪,四甲基硅烷(TMS)为内标,室温下测定;质谱用 HP5989 仪器测定。荧光光谱用 VARIAN-Cary 荧光光谱仪测定;光学实验采用的光源是 200 W 汞灯(British Applied Photophysics, Limited),不同波长的单色光使用不同波长的滤光片得到。荧光寿命仪器采用的是 Edinburgh FL 900,使用时间相关单光子计数法,以氦气灯作为激发光源;熔点用 X4 显微熔点仪测定。其它所用试剂均为市售分析纯。4-吗啡啉基-N-2-羟基-乙基-1,8-萘酰亚胺(1)和 1,2-二(2-甲基-5 氯-3-噻吩基)环戊烯(2)合成根据参考文献方法^[8-10]进行。

1.2 目标化合物合成路线

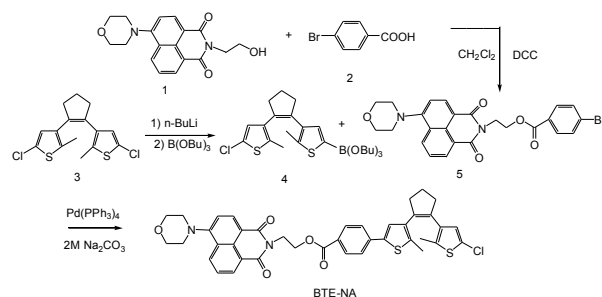


图1 目标化合物 BTE-NA 路线合成

Fig.1 The synthesis route of compound BTE-NA

2 中间体及目标化合物的制备

2.1 4-吗啡啉基-N-2-(4'-溴-苯甲酸乙酯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在带磁力搅拌器和回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中,加入 4-吗啡啉基-N-2-羟基-乙基-1,8-萘酰亚胺 2.46 g(7.5 mmol),对溴苯甲酸 1.81g (9 mmol),二环己基碳二亚胺(DCC)1.85 g (9 mmol)及 50 mL 二氯甲烷。加热回流反应 24 h。反应完毕后,反应产物倒入 50 mL 10% Na_2CO_3 水溶液中洗涤,萃取分离有机相,水相用 50 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相,然后用饱和氯化钠水溶液洗涤,无水硫酸钠(Na_2SO_4)干燥,旋转蒸发仪浓缩,粗产品用硅胶柱层析分离(展开剂:二氯甲烷/丙酮=50:1 (v/v)),得纯品黄色固体粉末 2.4 g,产率 63%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 3.27 (t, 4 H, J_1 = 4.45 Hz, J_2 = 4.53 Hz - NCH_2 -), 4.0 (t, 4H, J_1 = 4.42 Hz, J_2 = 4.58 Hz - OCH_2 -), 4.64 (m, 4H, - $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -), 7.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ph-H), 7.52 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ph-H), 7.25 (d, J = 8.0 Hz, 1H,

naphthalene-H), 7.72 (t, $J_1 = 7.6\text{Hz}$, $J_2 = 8.0\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H), 8.5 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H), 8.54 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H), 8.6 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H).

TOF-MS (ESI) m/z : 531.0 ($M^+ + \text{Na} - 1$), 533.0 ($M^+ + \text{Na} + 1$), 549.0 ($M^+ + \text{K} + 1$) 550.0 ($M^+ + \text{K} + 2$) 550.0 ($M^+ + \text{K} + 3$)

2.2 1-(5-氯-2-噻吩)-2-(5'-叔丁基氧硼-2'-甲基噻吩)

环戊二烯的合成

在 50 mL 烧瓶中, 绝对无水无氧条件下, (1.0 g, 3.0 mmol) 1,2-二(2-甲基-5 氯-3-噻吩基)环戊烯溶于 10 mL 无水四氢呋喃中, 在 -78°C 条件下, 逐滴滴入 1.6 M 的 $n\text{-BuLi}$ 正己烷溶液 2.5 mL, 溶液颜色逐渐加深变成深红色, 反应体系在 -78°C 下剧烈搅拌反应 30 s. 用针筒迅速注入 0.6 mL (2.08 mmol) 叔丁基氧硼 ($\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$), 继续搅拌 1 h, 然后在室温条件下搅拌 0.5 h, 得澄清透明暗红色溶液, 无需处理, 直接用于下一步 Suzuki 偶联反应。

2.3 1-(5-氯-2-甲基-3-噻吩基), 2-{5-[2-(4-苯甲酸乙酯基)-1,8-萘酰亚胺]-2-甲基-3-噻吩基} 环戊烯合成 BTE-NA

在 100 mL 烧瓶中, 将 1.55 g (3.04 mmol) 4-吗啡啉基-N-2-(4'-溴-苯甲酸乙酯基)-1,8-萘酰亚胺 (4) 溶于 30 mL 四氢呋喃 (THF) 溶液中, 加入 0.2 g 四三苯基膦钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 催化剂, 在室温条件下搅拌 15 min, 然后加入 23 mL 碳酸钠 ($2\text{M Na}_2\text{CO}_3$) 水溶液和几滴乙烯基乙二醇, 氩气保护条件下, 在 60°C 加热 0.5 h, 然后用注射器针筒注入上面制备的 1,2-二(5-叔丁氧基硼烷基-2-甲基-3-噻吩基)环戊烯, 继续反应 12 h, 反应完毕冷却到室温。反应产物倒入 50 mL 水中, 分液漏斗萃取分离有机相, 然后用 60 mL 乙醚萃取水相 3 次, 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液洗涤, 无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 干燥, 旋转蒸发仪浓缩, 粗产品用硅胶柱柱主层析分离 (展开剂: 二氯甲烷/丙酮=25:1(v/v)), 得浅黄色固体粉末(单边 BTE-NA 产物)0.1g ($R_f = 0.5$) 和黄绿色纯品固体粉末 (双边 BTE-NA 产物) ($R_f = 0.4$) 0.88g, 产率 52%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1.99$ (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.98 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.08 (m, 2H, $J_1 =$

7.45Hz, $J_2 = 7.35\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 2.84 (t, 4H, $J_1 = 4\text{Hz}$, $J_2 = 6.61$ $-\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2-$), 7.0 (s, 1H, thiophene-H), 7.14 (s, 1H, thiophene-H), 3.26 (t, 2H, $J_1 = 4.41\text{Hz}$, $J_2 = 4.23\text{Hz}$ $-\text{NCH}_2-$), 4.0 (t, 4H, $J_1 = 4.33\text{Hz}$, $J_2 = 4.40\text{Hz}$ $-\text{OCH}_2-$), 4.64 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 7.93 (d, $J = 8.3\text{Hz}$, 2H, Ph-H), 7.50 (d, $J = 8.20\text{Hz}$, 2H, Ph-H), 7.24 (d, $J = 7.86\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H), 7.72 (t, $J_1 = 6.30\text{Hz}$, $J_2 = 7.65\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H), 8.42 (d, $J = 8.45\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H), 8.53 (d, $J = 8.1\text{Hz}$, 1H, naphthalene-H), 8.58 (d, $J = 7.20\text{Hz}$, 2H, naphthalene-H).

TOF-MS (ESI) m/z : 745.1 .0($M^+ + \text{Na}$)

3 结果与讨论

3.1 BTE-NA 荧光光致变色化合物分子设计和合成

图 2 代表了目标化合物二噻吩乙烯桥萘酰亚胺荧光单体光致变色化合物 (BTE-NA) 的合成路线, 将二噻吩乙烯光致变色单元和荧光发色团萘酰亚胺利用 Suzuki 偶联反应连接起来。分子的设计参考了分子光存储技术中的几个重要原则。第一, 用于光学信息存储的分子材料必须是便于生产, 各项稳定性指标能达到制作器件的要求。而二噻吩乙烯类化合物具有良好的光致变色性能, 在有机光致变色材料中非常有实际应用前景。特别是作为关键中间体的二噻吩全氢环戊二烯化合物在合成上取得了重大突破, 原料易得, 便于规模生产。第二, 萘酰亚胺衍生物是一类非常重要的荧光发色材料, 具有较高的光热稳定性, 高的荧光量子产率和理想的光谱性能。将一个萘酰亚胺荧光发色团连接到二噻吩乙烯单元的一侧, 可以使荧光强度明显的提高, 同时利用二噻吩乙烯单元的开关作用调节荧光强度的变化, 可以实现较高的荧光信噪比。第三, 希望不同波长的光子能独立地实现多次循环信息的读、写、擦过程, 利用荧光实现信息的非破坏性读出。萘酰亚胺衍生物的制备也很关键, 利用 Suzuki 偶联反应合成目标分子。所有的重要中间体和目标产物都经核磁, 质谱确证其结构。

3.2 BTE-NA 荧光化合物在溶液中的紫外吸收和荧光发射变化光谱

二噻吩乙烯单边桥萘酰亚胺荧光光致变色化

合物(BTE-NA)在四氢呋喃溶液中(1.5×10^{-5} mol/L)的紫外-可见吸收变化光谱图如图3所示,二噻吩乙烯单边桥萘酰亚胺荧光光致变色化合物(BTE-NA)在紫外光照射前有两个较强的吸收峰,分别位于340 nm和388 nm处,这两个峰分别属于开环体二噻吩乙烯单边桥萘酰亚胺分子中二噻吩乙烯单元和萘酰亚胺官能团的特征吸收峰。当用365 nm紫外光进行照射时,溶液逐渐从无色变成紫红色,其吸收光谱也随之发生了明显的变化,340 nm处的吸收峰逐渐减弱,388 nm处的吸收峰逐渐增强,同时在543 nm处出现了一个新的吸收峰,并逐渐增强,25 min后达到光稳态,在360 nm处观测到了一个等吸收点。用大于580 nm的光长时间照射,颜色又逐渐恢复到起始状态。二噻吩乙烯单边桥萘酰亚胺荧光光致变色化合物的开、关环量子产率分别是:0.34和0.35。

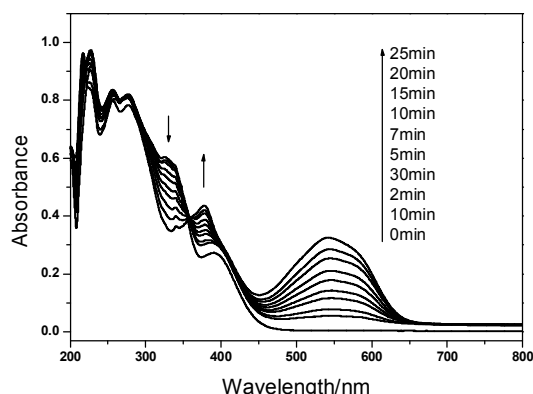


图2 二噻吩乙烯单边桥萘酰亚胺荧光光致变色化合物(BTE-NA)在四氢呋喃溶液(1.5×10^{-5} mol/L)紫外-吸收光谱曲线变化图(用365 nm光照射)

Fig. 2 UV-Vis absorption spectral changes of BTE-NA in THF (1.5×10^{-5} mol/L) when irradiated by light of 365 nm

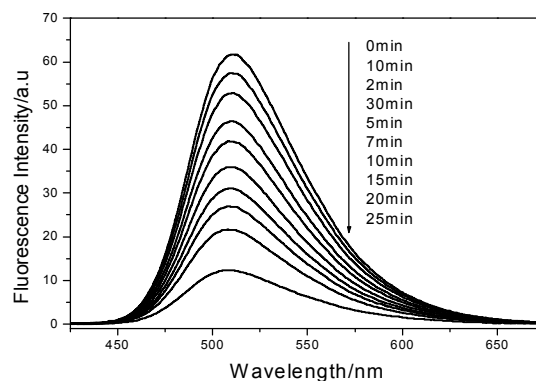
表1 BTE-NA 光谱数据及开关环量子产率和荧光寿命

Table 1 Spectral data and fluorescence lifetime and cyclization quantum yield

Compound	$\lambda_{\max}^{\text{ab}}/\text{nm}$ (open)	$\lambda_{\max}^{\text{ab}}/\text{nm}$ (closed)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}/\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$)	Quantum yield		Fluorescent life	
				cyclization ($\Phi_{\text{O-C}}$)	Cycloreversion ($\Phi_{\text{C-O}}$)	$\tau(\text{open})$ ns	Stability state(τ) ns
BTE-NA	333/380	545	510	0.34	0.35	8.67	8.7627 (96.31%) 1.4964 (3.67%)

3.3 BTE-NA 荧光化合物薄膜的光致变色性能研究

将 BTE-NA 配制成四氢呋喃溶液,然后将它均匀涂膜在石英玻璃基片上(其中 BTE-NA/PMMA = 1/20,重量比),制成固态薄膜。我们研究了它在薄膜中的光致变色性能。研究发



(激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=345$ nm, 用 365 nm 光照射)

图3 BTE-NA 在四氢呋喃溶液(1.5×10^{-5} mol/L)荧光光谱曲线变化

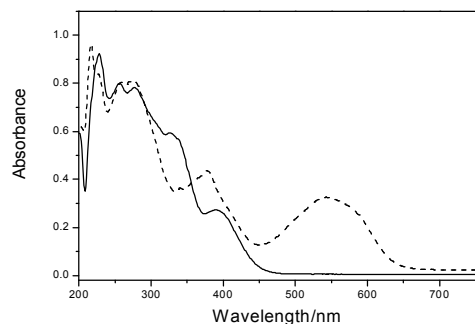
Fig. 3 Fluorescence spectral changes of BTE-NA in THF

图3表示在室温条件下,目标化合物 BTE-NA 在四氢呋喃溶液中(1.5×10^{-5} mol/L)的荧光发射光谱变化图,在365 nm的光照条件下,用345 nm光作激发光。其荧光发射峰在511 nm,继续用365 nm光照射,该化合物的荧光强度逐渐减弱,连续照射25 min,荧光几乎完全猝灭。这可能是由于发生光致变色反应后形成的闭环体作为荧光猝灭剂,使得开环体荧光逐渐减弱。

表1列出了二噻吩乙烯单边桥萘酰亚胺荧光光致变色化合物的荧光寿命, BTE-NA 在开环体表现为单指数衰减,只有一个荧光寿命(8.67 ns),光稳态时表现为双指数衰减。它有两个荧光寿命成份,分别为:1.4964 ns (3.95%)和8.7627 ns (96.05%)。说明光稳态溶液体系中存在 BTE-NA 开环体和闭环体两种组份。

现 BTE-NA 在固态薄膜条件下也具有良好的光致变色性能,说明聚合物薄膜对光致变色反应并不产生干扰。图4显示了二噻吩乙烯单边桥萘酰亚胺荧光光致变色化合物(BTE-NA)的紫外-可见吸收光谱曲线图,它表现出的光致变色性能与在

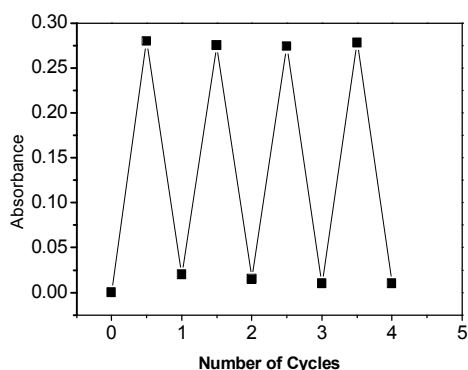
四氢呋喃溶液中很相似,用 365 nm 紫外光照射薄膜,薄膜逐渐变成紫红色,340 nm 处的吸收峰逐渐降低,388 nm 的峰逐渐加强。并在 544 nm 处出现一处新的吸收峰,用大于 570 nm 的可见光照射薄膜,紫红色又逐渐退去。这种固态膜上表现出的良好光致变色行为非常有希望应用于光信息存储上,然而光致变色化合物在薄膜中的耐疲劳性能也是一项非常重要的参考指标。图 5 表明 BTE-NA 在薄膜中的光致变色耐疲劳性能。对 BTE-NA 薄膜采用 365 nm 的紫外光和大于 570 nm 的可见光每隔 5 分钟进行交替照射,我们任意选取其中 590 nm 处作为监测点,观察它吸光度的变化,连续循环照射 4 次以上发现该处的吸光度几乎没有减弱,说明它在薄膜中具有良好的光致变色性能。



(用 365 nm 光照射,——代表光照前,-----代表光照 5 min 后)

图 4 BTE-NA 掺杂在 PMMA 薄膜中的紫外—吸收光谱曲线变化

Fig. 4 UV-Vis absorption spectral changes of BTE-NA doping on the film of PMMA

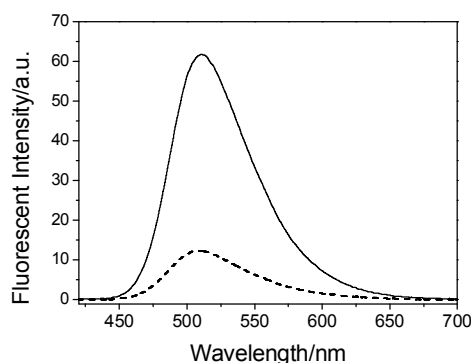


(在 590 nm 处监测,用 365 nm 和大于 510 nm 的光每隔 5 min 交替激发照射)

图 5 BTE-NA 掺杂在 PMMA 薄膜中的光致变色抗疲劳性
Fig. 5 The absorbance monitoring (590 nm) of cyclical on and off

图 6 显示了 BTE-NA 在薄膜中的荧光发射光谱

变化图,BTE-NA 在薄膜中的荧光发射在 497 nm,相比于在四氢呋喃溶液中蓝移了 14 nm。当用 365 nm 的紫外光照射薄膜时,荧光强度逐渐降低,到达光稳态以后,荧光几乎完全猝灭。这可能是由于二噻吩乙烯光致变色单元发生光环化反应以后开环体转换为闭环体,致使分子内羰基亚胺单元的能量向闭环二噻吩乙烯单元转移,使得荧光猝灭,另外也可能是闭环体 BTE-NA 作为荧光猝灭剂,使开环体的荧光强度降低。当用大于 570 nm 的可见光照射薄膜时,荧光强度又逐渐增强。



(用 365 nm 光照射,——代表光照前,-----代表光照 5 min 后)

图 6 BTE-NA 掺杂在 PMMA 薄膜中荧光发射光谱曲线变化

Fig. 6 The fluorescence spectral changes of BTE-NA doping on the film of PMMA

4 小结

利用 Suzuki 偶联反应将二噻吩乙烯单元和羰基亚胺荧光发色团桥接起来,成功合成了二噻吩乙烯单边桥羰基亚胺荧光光致变色化合物,所有的中间体及目标化合物结构都经过核磁和质谱表征,该目标化合物具有良好的光致变色性能以及光调控荧光能力,光致反应前后表现出高的荧光对比度。研究了光致变色荧光化合物 BTE-NA 在薄膜中的光致变色性能,结果表明可以利用二噻吩乙烯单边桥羰基亚胺荧光化合物光致变色反应前后高的荧光对比度以及荧光发射波长作为信息读出,耐疲劳实验也进一步表明这类化合物在超高密度全光子型可擦、读、写光信息存储材料中具有潜在的应用价值。

(参考文献[1]—[9]转第 36 页)

- disrupting chemicals on the expression of *CYP19* genes in zebrafish (*Danio rerio*) juveniles[J]. *Aquatic toxicology*, 2004, 69(1): 25-34.
- [16] Lyssimachou A, Jenssen B M, Arukwe A. Brain cytochrome P450 aromatase gene isoforms and activity levels in *Atlantic salmon* after waterborne exposure to nominal environmental concentrations of the pharmaceutical enhinylestradiol and antifoulant tributyltin [J]. *Toxicol Sci*, 2006, 91(1): 82-92.
- [17] Hinfray N, Palluel O, Turies C, et al. Brain and gonadal aromatase as potential targets of endocrine disrupting chemicals in a model species, the zebrafish(*Danio rerio*)[J]. *Environ Toxicol*, 2006, 21(4): 332-337.
- [18] Rodrigo Orrego, Mark McMaster, Glen Van Der Kraak, et al. Effects of pulp and paper mill effluent extractives on aromatase *CYP19a* gene expression and sex steroid levels in juvenile triploid rainbow trout [J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, 97(4):353-360.
- [19] 王晶晶. 稀有鮡鲫 *CYP19a1* 基因的克隆及内分泌干扰物对其表达的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学.2010.
- [20] 张勇. 斜带石斑鱼 P450 芳香化酶基因克隆及其表达调控的研究[D]. 广州: 中山大学,2004.
- [21] 范俊杰,徐少群,方展强,等. 17 α -甲基睾酮对食蚊鱼形态雄性化及目标基因表达的影响[J].*水产学报*,2013,37(1): 9-15.
- [22] Angus R A, Blanchard P, Howell W M, et al. A short-term in vivo screening system for endocrine disrupters using mosquitofish (*Gambusia affinis* and *G holbrooki*) [R]. US Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Research, Grant R826130, 1997.
- [23] 张为民,张勇,张利红,等. 17 α -甲基睾酮诱导斜带石斑鱼性转变过程中芳香化酶、促性腺激素 p 亚基和 FTZ-F1 基因表达的变化[C].中国生理学会第五届比较生理学术会议论文汇编,2004.
- [24] Kitao T, Takamune K, Nagahama Y, et al. Aromatase inhibitors an 17 α -methyltestosterone cause sex-reversal from genetical female to phenotypic males and suppression of P450 Aromatase gene expression in the protandrous black porgy,*Acanthopagrus schlegelii* Bleeker [J]. *Comp Biochemistry and Physiology*, 2001, 129:399-406.

(上接第25页)

参考文献:

- [1] Irie M. Diarylethenes for memories and switches [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(5): 1685-1716.
- [2] Irie M, Fukaminato T, Matsuda K, Kobatake. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(24): 12174-12277.
- [3] Amy E, Keirstead, James W, et al. Photochemical "Triode" molecular Signal transducer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(18): 6588-6595.
- [4] Monaco S, Semeraro M, Tan W J, et al. Multifunctional switching of a photo- and electro- chemiluminescent iridium-dithienylethene complex [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48, 8652-8654.
- [5] Norsten T B, Branda N R. Photoregulation of fluorescence in a porphyrinic dithienylethene photochrome [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2001, 123(8): 1784-1785.
- [6] Acebes A F, Lehn J M. Optical switching and Fluorescence modulation in photochromic metal complexes [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(18): 1519-1522.
- [7] Tian H, Chen B, Tu H Y, et al. Novel bithienylethene-based photochromic tetraazaporphyrin with photoregulating luminescence [J]. *Advanced. Materials*, 2002, 14(12): 918-923.
- [8] Chen B Z, Wang M Z, Wu Y Q, et al. Reversible near-infrared fluorescence switch by novel photochromic unsymmetrical -phthalocyanine hybrids based on bithienylethene [J]. *Chemical Communication*, 2002: 1060-1061.
- [9] Lucas L N, Jong J J D, Van Esch J H, et al. Syntheses of dithienylcyclopentene optical molecular switches [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003: 155-166.