第 34 卷第 2 期
2018 年 2 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.34 No.2
353-358

基于多金属氧簇的手性超分子液晶

李志军[1,3] 张 静*[,1,2] 魏学红*[,3] 蔡 瑾[1] 吴立新[2]

([1]山西大学应用化学研究所,太原 030006)

([2]吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室,长春 130012)

([3]山西大学化学化工学院,太原 030006)

摘要：以手性诱导为切入点，采用含胆固醇基团的季铵盐表面活性剂静电包覆缺位的 Keggin 结构多金属氧簇 $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$,得到了手性介晶阳离子修饰的多金属氧簇杂化超分子复合物。圆二色谱对该复合物光学活性的表征说明外围的手性表面活性剂可以通过静电相互作用诱导复合物显示出手性。利用差示扫描量热曲线法、偏光显微镜观察和变温 X 射线衍射详细研究了该复合物的热性质和相行为,结果表明该复合物在较宽的温度范围内具有热致液晶性质,是一种典型的手性近晶 A 相离子液晶材料。

关键词：多金属氧簇；液晶；手性超分子；自组装；表面活性剂

中图分类号：O611.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2018)02-0353-06

DOI:10.11862/CJIC.2018.050

Chiral Supramolecular Liquid Crystal Based on Polyoxometalate

LI Zhi-Jun[1,3] ZHANG Jing*[,1,2] WEI Xue-Hong*[,3] CAI Jin[1] WU Li-Xin[2]

([1]*Institute of Applied Chemistry, Shanxi University, Taiyuan* 030006, *China*)

([2]*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

([3]*College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan* 030006, *China*)

Abstract: Taken chiral induction as the breakthrough point, the cholesterol-containing ammonium surfactant is employed to encapsulate the lacunary Keggin-type polyoxometalate, which yielding a chiral mesogenic cations modified polyoxometalate-containing hybrid supramolecular complex. The complex has optical activities which are induced by the peripheral chiral surfactants through electrostatic interactions, as demonstrated by the circular dichroism spectrum. The thermotropic behaviors of the complex are characterized by differential scanning calorimetry, polarized optical microscopy, and temperature-dependent X-ray diffraction, which indicating that the complex has liquid crystalline properties with a typical SmA* mesophase over a wide temperature range.

Keywords: polyoxometalate; liquid crystal; chiral supramolecule; self-assembly; surfactant

超分子自组装是一种基于分子间非共价键相互作用、以自下而上的方式构筑功能性分子聚集体的有力工具[1-3]。手性液晶作为一类功能化的超分子软物质材料，是当前液晶材料科学的研究热点之一。手性液晶分子由于手性中心的存在而自组装成螺旋结构,这种螺旋组装结构使手性液晶具有独特的光学性质及电学性质,在偏振发光材料、液晶显示器件、不对称催化、手性模板、手性传感等领域具有巨大的潜在应用价值[4-9]。通过超分子化学的组装方法,将具有优异物理化学性质的纳米粒子(例如富

收稿日期:2017-08-23。收修改稿日期:2017-11-27。

国家自然科学基金(No.21502107,21574057)、山西省自然科学基金(No.2014021019-5)、山西省高校科技创新项目(No.2016118,016117)、山西大学引进人才建设项目(No.020451801001)和山西大学大型科学仪器中心资助项目。

*通信联系人。E-mail:jingzhang@sxu.edu.cn,xhwei@sxu.edu.cn

勒烯、石墨烯、硅氧烷、金或银纳米粒子等)引入手性液晶体系中是构筑手性纳米液晶材料的有效途径之一[10-13]。手性纳米杂化液晶材料兼具手性液晶和纳米粒子的特性,并且杂化材料的整体性能明显优于各个构筑基元性能的简单叠加。一方面,纳米粒子可以将自身固有的物理化学特性通过协同作用传递给手性液晶,这为构筑多功能性的有机–无机杂化手性液晶提供了材料基础;另一方面,手性液晶为纳米粒子提供了不对称的手性微环境,有助于进一步优化纳米粒子的性能[14-15]。

多金属氧簇作为一类纳米尺度的无机簇合物,其拓扑结构确定且物理化学特性优异,在光学器件、磁性材料及工业催化等领域有着明显的优越性,已经发展成为有机–无机杂化超分子自组装研究领域中一种重要的纳米构筑基元[16-19]。借助离子相互作用以含介晶基元的有机表面活性剂静电包覆外围带有负电荷的多金属氧簇可以构筑出含多金属氧簇的杂化液晶材料[20-22],这为进一步开发基于多金属氧簇的功能材料提供了有利的探究。鉴于多金属氧簇的电荷可调性和介晶阳离子表面活性剂的结构可设计性,多金属氧簇超分子复合物显示出了多样的液晶相态。虽然这些成果极大地丰富和发展了多金属氧簇的研究,但目前所报道的多金属氧簇液晶材料主要集中在了非手性液晶(如近晶相、六方柱状相或向列相等)[23-25],关于多金属氧簇的手性液晶材料报道的很少。如何简易地设计和开发基于多金属氧簇的手性液晶材料是多金属氧簇化学中极具发展前景的探索方向。手性诱导是以非手性的分子或组分为构筑基元开发手性超分子组装体的简便方法[26-27],这种方法已经延伸到了多金属氧簇结构化学中,以具有光学活性的有机阳离子静电修饰非手性的多金属氧簇可以成功制备手性多金属氧簇结构[28-30]。在上述研究工作的基础之上,我们结合手性诱导的基本概念,利用手性介晶阳离子表面活性剂静电包覆多金属氧簇,期望为发展基于多金属氧簇的手性液晶材料奠定基础。

Keggin 型缺位多金属氧簇 $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$ 因缺少一个 WO 单元而留下一个准八面体配位空穴,故常用作制备各种金属取代杂多化合物的前驱体,是用途最广泛的缺位型多阴离子之一[31]。$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 具有催化、光致变色等性能,将其引入液晶的同时有望为液晶材料带来更多的功能特性。胆固醇由甾体部分和一条长的侧链组成,具有较好的刚性稠环结构和多个手性中心。这种多功能分子骨架使胆固醇在分子组装领域具有重要作用,是一种典型的手性液晶基元。胆固醇基团的手性螺旋结构使其衍生物液晶有特殊的光学特征(如选择性光反射、旋光性等)。胆固醇液晶材料因具有良好的热稳定性,较宽的液晶相变温度和较高的热色灵敏度,一直是液晶研究领域的热点之一[32]。本文中,我们选用含胆固醇基团的手性介晶有机阳离子 CS 为手性诱导剂,以其为表面活性剂静电包覆缺位的 Keggin 结构多金属氧簇 $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$,制备了一种含多金属氧簇的有机无机杂化手性超分子复合物(图 1),实现了基于多金属氧簇的手性超分子液晶。

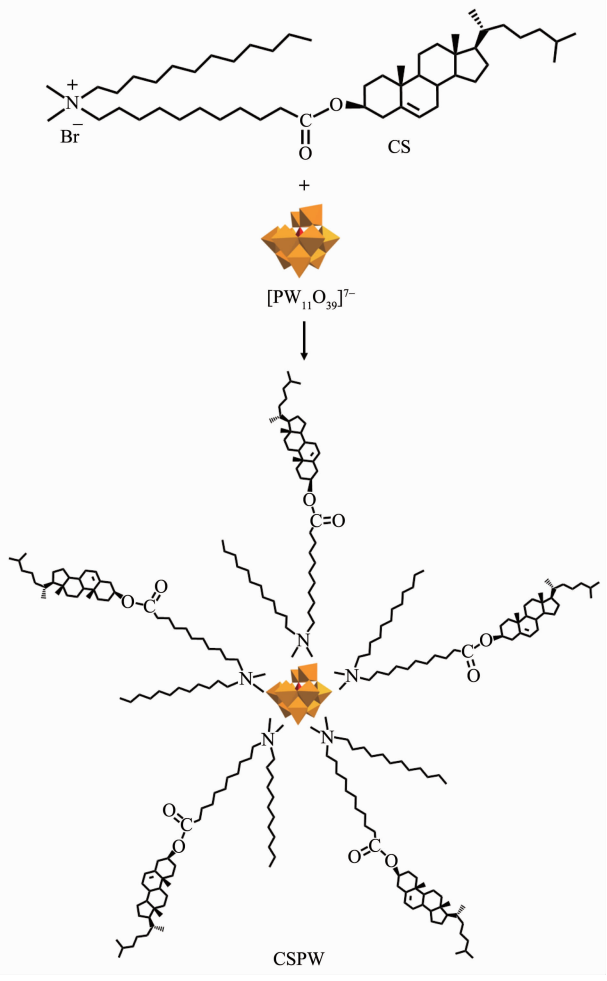


图 1 表面活性剂 CS 的化学结构、多金属氧簇 $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$ 的配位多面体结构、超分子复合物 CSPW 的结构示意图

Fig.1 Chemical structure of surfactant CS, coordination polyhedral structure of $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$, and schematic structures of the supramolecular complex CSPW

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

文中所用的材料与试剂均为市售产品,使用前未进行进一步纯化。我们参照文献报道的方法[33]合成出了胆固醇基团修饰的季铵盐表面活性剂 CS 并采用核磁共振氢谱进行结构表征。多金属氧簇 $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$ 是参照文献方法[34]制备的并采用红外光谱进行确认。

采用 Bruker 公司生产的 Avance 500 MHz 核磁波谱仪以氘代氯仿为溶剂、TMS 为内标对复合物 CSPW 进行结构表征。红外光谱是在 Bruker 公司的 Vertex 80v 型红外光谱仪上测得的;制样方法:KBr 压片法;分辨率:4 cm^{-1};扫描次数:32 次。利用 Thermo Quest Italia S.P.A 公司的 Flash EA1112 元素分析仪对 CSPW 的有机元素进行分析,测试元素为碳、氢、氮。紫外可见光谱是在 Varian CARY 50 Probe 光谱仪上测试的。圆二色谱是在 Bio-Logic MOS-450 分光偏振计上测试的,步长是 1 nm,扫速为 0.2 nm·s^{-1}。偏光显微镜观察是用配备有 LINKAM THMS 600 热台、LINKAM CI 94 控温仪的 Zeiss Axioskop 40 偏光显微镜来进行的。示差扫描量热分析是在 Netzsch DSC 204 上进行的,升降温速度为 5 ℃·min^{-1}。变温 X 射线衍射结果由 Bruker AXS D8 ADVANCE X 射线衍射仪测得,探测器为散射计数器,采用铜靶 $K\alpha(\lambda=0.154\ 2$ nm)为辐射源射,工作电压和电流分别是 40 kV 和 30 mA,扫描范围是 0.8°~31°(2θ),扫描速度是 2°·min^{-1},所用的热台为 mri Physikalische Geräte GmbH TC-Basic temperature chamber,所用的样品被铺展在清洁的硅片上,并预先消除了样品的热历史。

1.2　复合物 CSPW 的合成与结构表征

将表面活性剂 CS(100 mg,0.118 0 mmol)溶解于三氯甲烷 (60 mL) 中,多金属氧簇 $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$(74.7 mg,0.023 6 mmol)溶解于水(60 mL)中,CS 与 $K_7PW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$ 的物质的量之比为 5:1(电荷比为 5:7);在 45 ℃并强力搅拌的状态下,向多阴离子 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 的水溶液中逐滴加入 CS 的三氯甲烷溶液;45 ℃下继续搅拌 3 h 后,分离出有机相,随后用二次水清洗 3 次有机相;有机相经无水 Na_2SO_4 干燥处理后利用旋转蒸发除去有机溶剂,得到白色的固体;进一步在真空状态下对白色固体进行干燥,得到手性表面活性剂包覆的多金属氧簇超分子复合物 CSPW。^1H NMR(500 MHz;$CDCl_3$,TMS):0.678(单峰,3H),0.856~1.843 (多重峰,78H),1.997 (三重峰,2H),2.261 (三重峰,2H),2.295~2.310 (双重峰,2H),3.329(单重峰,6H),3.370(多重峰,4H),4.555~4.619 (多重峰,1H),5.358~5.357 (多重峰,1H)。元素分析 CSPW(%),$(C_{52}H_{96}NO_2)_5K_2PW_{11}O_{39}$($M_r$=6 592.0):计算值 C 47.37,H 7.34,N 1.06;实测值 C 47.04,H 7.24,N 1.16。红外光谱吸收峰位 (KBr,cm^{-1}):ν=3 436,3 033,2 927,2 854,1 731,1 674,1 465,1 378,1 247,1 172,1 107,1 053,952,894,817,754,516。

2　结果与讨论

2.1　复合物 CSPW 的光学活性

为了探究超分子复合物 CSPW 的光学活性,我们用紫外光谱和圆二色谱对其进行了表征。如图 2 所示,紫外光谱中在 266 nm 处显示出的吸收峰为缺位多金属氧簇 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 中特征的 O→W 配体到金属的电荷转移跃迁(LMCT),这表明多金属氧簇的结构在复合物中是保持的。我们从圆二色谱图中发现 212、338 nm 处分别呈现出负的、正的科顿效应,这与手性有机季铵盐阳离子 CS 在圆二色谱图中的特征峰[33]是一致的。圆二色谱的信号特征与胆固醇基团的绝对构象有着密切的联系,在 212 nm 显示出的负科顿效应表明复合物中胆固醇基团是以 S 型构象存在的[35]。由以上数据可知有机季铵盐阳离子的手性在静电包覆过程中得到了保持,复合物 CSPW 在手性表面活性剂的诱导下具有光学活性。

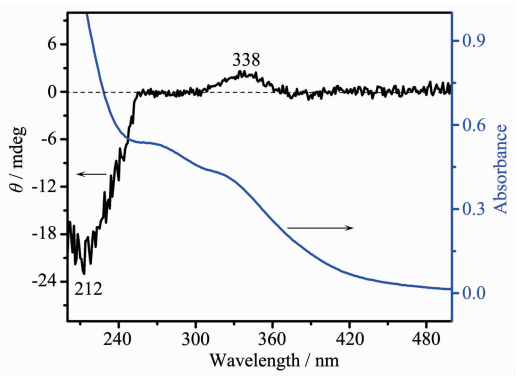


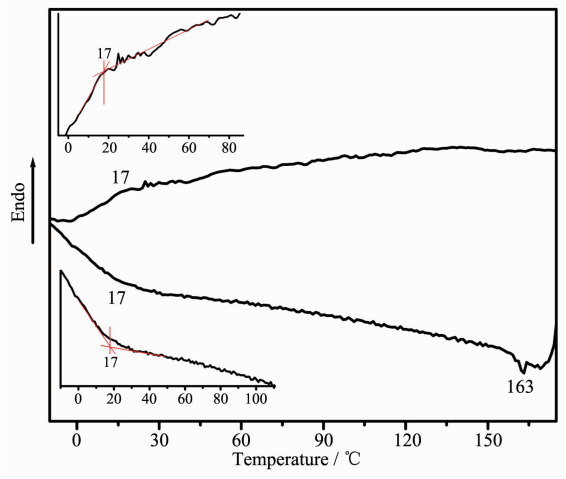
图 2　CSPW 的紫外光谱和圆二色谱

Fig.2　UV-Vis spectrum and CD spectrum of CSPW

2.2　复合物 CSPW 的液晶性质

我们选用了介晶阳离子表面活性剂 CS 静电包覆多金属氧簇,期望其能诱导多金属氧簇复合物 CSPW 表现出液晶性。我们用差示扫描量热曲法、偏

光显微镜和变温 X 射线衍射对 CSPW 进行了详细的考察。我们首先用差示扫描量热法对超分子复合物 CSPW 的热性质进行了表征。图 3 为 CSPW 在第一次降温和第二次升温过程中的差示扫描量热曲线。当从各向同性态降温至 163 ℃时 CSPW 显示出一个相变峰,该相变峰的焓值较小,说明 163 ℃以下为有序度较低的液晶相态;继续降温至 17 ℃出现的峰是液晶态与玻璃态之间的相变峰。升温时 CSPW 在 17 ℃显示出玻璃态相变峰,在高温区间并没有显示出明显的清亮点, 表明升温过程中从液晶态到各向同性态转变的焓值太低。CSEP 的差示扫描量热曲线说明该复合物具有较低的熔点温度和较宽的液晶区间,这对其潜在的实际应用十分有利。



Insets show the enlargements of the DSC peaks corresponding to glass state transitions

图 3 CSPW 在第一次降温和第二次升温过程中的差示扫描量热曲线

Fig.3 DSC traces of CSPW on the first cooling and second heating runs

我们进一步用偏光显微镜对复合物 CSPW 的液晶性质进行了研究。当从各向同性态降温至 130 ℃时,CSPW 显示出谷粒状的偏光织构 (如图 4a 所示),这表明 CSPW 具有液晶性。当温度继续降温至室温时,谷粒织构基本保持不变,意味着 CSPW 的液晶区间比较宽。升温过程中,谷粒织构随温度的升高慢慢融化,当升温至 155 ℃时,谷粒织构中显示出黑色的平行排列区域(图 4b),这表明复合物是以近晶 A 相的堆积方式存在的[36]。当温度升高至 160 ℃时,谷粒织构完全消失,此时的温度为复合物的清亮点,对应于复合物从液晶态向各向同性态的转变。

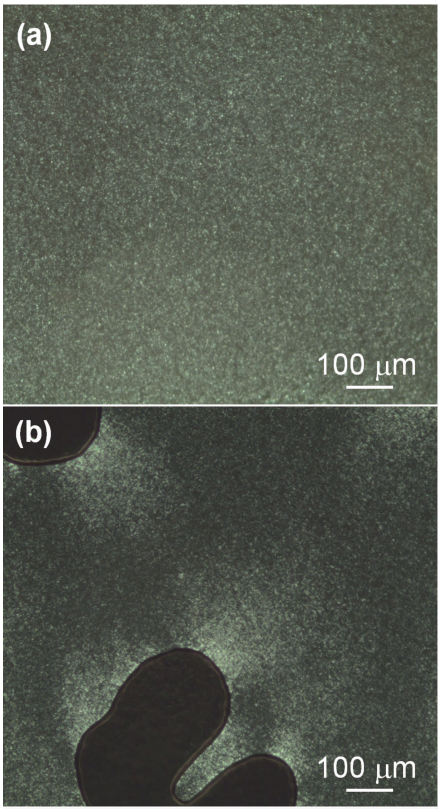


图 4 CSPW 在 (a)降温至 130 ℃时和 (b)升温至 155 ℃时的偏光显微镜照片

Fig.4 Polarized optical microscopy image of CSPW at 130 ℃ on the cooling run and at 155 ℃ on heating run

为了更好地理解复合物 CSPW 的相行为并获得 CSPW 随温度变化其分子排列的详细信息,我们进一步用变温 X 射线衍射对其进行了研究。图 5 是 CSPW 在第二次升温过程中的变温 X 射线衍射谱图, 当温度升高至 30 ℃时,CSPW 在小角区展现出 4 个尖锐的衍射峰, 根据 Bragg 公式计算得知 4 个衍射峰的间距比例是 1:(1/2):(1/3):(1/4), 这证明 CSPW 以层状结构的方式进行堆积[37-38], 层间距为 4.02 nm。另外,在广角区出现弥散的衍射漫包,对应的间距为 0.44 nm,意味着 CSPW 在 30 ℃时烷基链以无序的方式进行堆积[39-40],同时说明 CSPW 具有液晶性。CSPW 的层间距展现出了明显的温度依赖性, 当温度升高至 75 ℃时,CSPW 的层间距降低至 3.84 nm;CSPW 在 130 ℃时的层间距进一步降低至 3.68 nm。结合偏光显微镜给出的谷粒织构,我们可以确认 CSPW 为手性近晶 A 相(SmA*)液晶。

变温红外光谱可以为复合物 CSPW 在液晶态时烷基链的结构和动力学变化过程提供有价值的

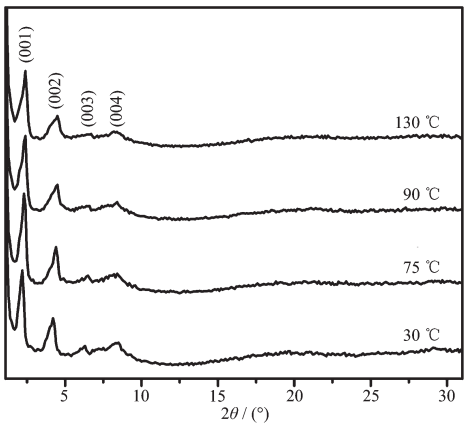


图 5　升温过程中 CSPW 的变温 X 射线衍射图

Fig.5　Temperature-dependent X-ray diffraction patterns of CSPW on the second heating run

信息。图 6 是在 20~180 ℃温度范围内 CSPW 复合物中亚甲基的反对称和对称伸缩振动带随温度的变化曲线。我们知道,亚甲基的伸缩振动带频率对烷基链的构象特别敏感,当亚甲基的伸缩振动带频率处于较低的波数(2 915~2 918;2 846~2 850 cm^{-1})时,说明化合物中烷基链是以高度有序的构象存在的;而当它们向较高的波数 (2 924~2 928;2 854~2 856 cm^{-1})移动意味着化合物中烷基链的旁式构象增多了,同时表明了烷基链无序构象的增多[41]。在 20 ℃时,CSPW 的波数在 2 927 和 2 854 cm^{-1},这说明烷基链处于完全无序的构象。在加热过程中,亚甲基反对称伸缩振动在频率 2 927 cm^{-1} 处的平台从 20 ℃到 100 ℃没有变化,这说明在这个温度区间反对称伸缩振动构象并没有发生变化。从 100~110 ℃这个温度区间,可以观察到亚甲基反对称伸缩振动

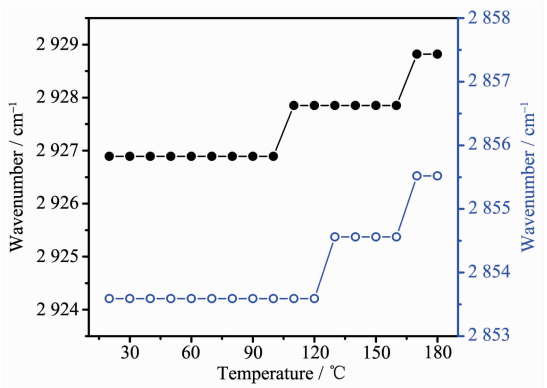


图 6　CSPW 亚甲基的反对称和对称伸缩振动带随温度的变化曲线

Fig.6　Temperature dependence of the positions of IR bands of antisymmetric and symmetric stretching vibrations of CH_2 of CSPW

模式明显地向高波数(2 928 cm^{-1})迁移。这种吸收带的迁移说明了复合物中烷基链的无序构象随温度的升高而增加。温度增加至 170 ℃以上吸收带的位置不再发生变化,因为烷基链已经达到高度无序的状态。亚甲基对称伸缩振动模式随温度的变化情况与此类似。

根据变温红外光谱的结果,我们推断复合物 CSPW 的层间距随温度升高而降低是由复合物 CSPW 旁氏构象的增加引起的[42]。当温度升高时,旁氏构象的增加使得烷基链发生扭曲,不利于烷基链的伸展,进而诱导复合物的所占的分子长度变短,所以最终导致复合物在液晶区间的层间距变小。

2.3　复合物 CSPW 的组装结构

基于亲水多阴离子和外围疏水烷基链之间的微相分离相互作用、胆固醇基团之间的疏水相互作用,超分子复合物 CSPW 在液晶态下显示层结构的聚集结构,这个层状聚集结构是由无机阴离子 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$和有机季铵盐阳离子 CS 交替堆积所形成的。由 MM2 力场方法推断 CS 在全反式构象下的最大分子长度为 3.28 nm。再结合 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$的直径(1.00 nm),单个复合物的总厚度大约为 7.56 nm。单个复合物的总厚度远远大于 X 射线衍射的测试结果,这是由层状堆积结构中烷基链的部分交叉或构象无序所导致的,如图 7 所示。

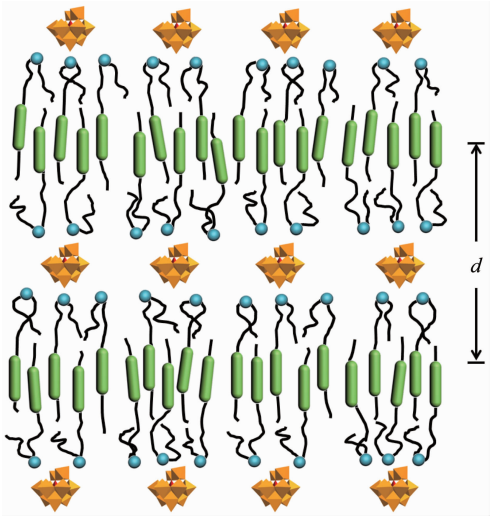


图 7　CSEP 在液晶态下的聚集结构示意图

Fig.7　Schematic illustration of the organized structure of CSPW in the mesophase

3　结　论

我们采用含胆固醇基团的表面活性剂静电包

覆缺位的 Keggin 结构多金属氧簇$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$得到了一种基于多金属氧簇的手性超分子复合物。外围的手性有机阳离子可以通过静电相互作用成功诱导复合物表现出手性。此外,该复合物在较宽的温度范围内表现出热致液晶性质,亲水的多金属氧簇内核与外围疏水的有机部分间的微相分离,疏水部分之间的范德华相互作用等是液晶相形成的主要驱动力。手性有机阳离子静电包覆多金属氧簇是制备手性超分子液晶有效方法, 这种方法简单易行,有望推广为一种制备手性杂化纳米液晶的普适方法。该手性杂化纳米材料兼具纳米粒子的功能特性和手性液晶的性质,在液晶显示、不对称催化、偏振发光等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] Song Q, Li F, Wang Z Q, et al. *Chem. Sci.*, **2015**,**6**(8):3342-3346

[2] Zhao Q, Wang Y, Yan Y, et al. *ACS Nano*, **2014**,**8**(11):11341-11349

[3] QIU Sheng-Chao(邱胜超), LI Qing(李青), ZHANG Yun-Qian(张云黔), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(7):1303-1310

[4] Tan X P, Li Z, Xia M, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(24):20021-20026

[5] Zheng Z G, Li Y N, Bisoyi H K, et al. *Nature*, **2016**,**531**(7594):352-356

[6] Tang J C, Huang R, Gao H F, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(7):2842-2847

[7] Yao B, Cong Y H, Zhang B Y, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(48):42745-42750

[8] Zou W J, Yan Y, Fang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(2):578-581

[9] Zhao Y Z, Zhang L Y, He Z M, et al. *Liq. Cryst.*, **2015**,**42**(8):1120-1123

[10]Lin P C, Cong Y H, Sun, C, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8**(4):2403-2411

[11]Qi H, Kinkead B, Hegmann T. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**(2):212-221

[12]Mori T, Sharma A, Hegmann T. *ACS Nano*, **2016**,**10**(1):1552-1564

[13]Archbold C T, Davis E J, Mandle R J, et al. *Soft Matter*, **2015**,**11**(38):7547-7557

[14]Watanabe K, Osaka I, Yorozuya S, et al. *Chem. Mater.*, **2012**, **24**(6):1011-1024

[15]Nguyen T D, Hamad W Y, MacLachlan M J. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**(6):777-783

[16]WANG Bin(王斌), WANG Xiao-Hong(王晓红), WU Ying-Ga(乌英嘎), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(6):994-1000

[17]Wang L H, Xu L, Mu Z C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(44):23627-23632

[18]Zhang J, Liu Y, Li Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**(19):4598-4602

[19]Yang H K, Ren L J, Wu H, et al. *New J. Chem.*, **2016**,**40**(2):954-961

[20]Li W, Bu W F, Li H L, et al. *Chem. Commun.*, **2005**(30):3785-3787

[21]Wu H L, Zhang Z M, Li Y G, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(82):43806-43810

[22]He P L, Xu B, Xu X B, et al. *Chem. Sci.*, **2016**,**7**(2):1011-1015

[23]Li B, Zhang J, Wang S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, **2013**(10/11):1869-1875

[24]Polarz S, Smarsly B, Antonietti M. *Chem. Phys. Chem.*, **2001**,**2**(7):457-461

[25]Gao Y Q, Zhang Z M, Shen J Q, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**(29):6784-6789

[26]Nonaka K, Yamaguchi M, Yasui M. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**(70):10059-10061

[27]Duan P F, Cao H, Zhang L, et al. *Soft Matter*, **2014**,**10**(30):5428-5448

[28]Wang Y Z, Shi L, Yang Y, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**(35):13178-13186

[29]Zhang B, Guan W M, Zhang S M, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(30):5308-5311

[30]Shi L, Jiang F R, Li B, et al. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**(22):16139-16143

[31]Wei X Y, Dickman M H, Pope M T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**(39):10254-10255

[31]Majumdar K C, Shyam P K, Rao D S S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(2):556-561

[33]Zhang J, Li J F, Yuan H, et al. *Chem. Asian J.*, **2016**,**11**(14):2001-2005

[34]Haraguchi N, Okaue Y, Isobe T, et al. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**(6):1015-1020

[35]Wang J, Yang G, Jiang H, et al. *Soft Matter*, **2013**,**9**(41):9785-9791

[36]Yang J, Zhang Q H, Zhu L Y, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(10):2544-2550

[37]Xiao S F, Lu X M, Lu Q H. *Macromolecules*, **2007**,**40**(22):7944-7950

[38]Cheng X H, Bai X Q, Jing S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2010**,**16**(15):4588-4601

[39]Xie H L, Jie C K, Yu Z Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(23):8071-8080

[40]Zhang L Y, Chen S, Zhao H, et al. *Macromolecules*, **2010**, **43**(14):6024-6032

[41]Wang Q, Zhao B, Zhang X, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**(25):9845-9852

[42]Li W, Yi S Y, Wu Y Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(34):16961-16966