压力和酸响应的四苯乙烯修饰喹喔啉类荧光染料的合成与性质研究

孙静波 张恭贺 贾小宇 薛鹏冲 贾俊辉 卢然*

(吉林大学化学学院 超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130021)

摘要 合成了新的给受体型四苯乙烯修饰的喹喔啉衍生物 **BTPQ**、**DBTPQ** 和 **BTBQ**。三个化合物表现出不同程度的聚集诱导发光(AIE)行为, 当 **BTBQ** (四苯乙烯单元修饰在喹喔啉的 2,3-位)的四氢呋喃溶液中含水量达到 90%时, 其荧光发射强度增加至原来的 54 倍。此外, 固体 **BTBQ** 在三氟乙酸蒸气作用下可由淡黄色变成红色, 且其蓝绿色荧光被显著猝灭, 可见, 它可作为传感材料用于酸蒸气的可视化检测。由于连接在喹喔啉 5,8-位上的四苯乙烯单元的空阻作用导致 **BTPQ** 和 **DBTPQ** 不易被质子化, 因此, 二者对酸不敏感, 但是, 它们的固态发光颜色在研磨前后发生了明显变化, 如, **BTPQ** 在结晶态时发射蓝色荧光, 经研磨变成无定形态后, 发射蓝绿色荧光, **BTPQ** 和 **DBTPQ** 的压致荧光变色行为在研磨、加热/溶剂熏蒸处理下具有可逆性。

关键词 喹喔啉; 四苯乙烯; 压致荧光变色; 酸响应; 聚集诱导荧光

Synthesis, Mechanochromism and Acid Response of the Fluorescence Dyes Based on Quinoxalines Modified with Tetraphenylethylenes

Sun, Jingbo Zhang, Gonghe Jia, Xiaoyu Xue, Pengchong Jia, Junhui Lu, Ran*

(College of Chemistry, State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130021)

Abstract Three new D- π -A type quinoxalines modified with tetraphenylethylenes **BTPQ**, **DBTPQ** and **BTBQ** were synthesized via Suzuki coupling reactions between (4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)boronic acid and bromo aromatic hydrocarbons. It was found that **BTPQ** and **DBTPQ**, in which tetraphenylethylenes were substituted on 5,8-positions of quinoxalines gave the absorption bands at 316 nm and 303 nm, respectively, originated from π - π^* transition. For **BTBQ**, in which tetraphenylethylene units were located at 2,3-positions of quinoxaline, the π - π^* transition absorption blue-shifted to 287 nm on account of the poor planarity and low conjugation. Meanwhile, the intermolecular charge transfer (ICT) emission could be detected for **BTPQ** and **DBTPQ**, whose emission bands red-shifted significantly and emission intensities decreased with increasing the solvent polarities. It should be noted that the three compounds exhibited aggregation-induced emission (AIE) behaviors. For instance, when the water fraction in the THF solution increased to 90%, the emission intensity at ca. 400 nm for **BTBQ**, was ca. 54 times higher than that in THF. Additionally, trifluoroacetic acid (TFA) could lead to the changes of color and emitting color of **BTBQ** in solution as well as in solid state due to the formation of protonated quinoxaline. We found that the grey solid of **BTBQ** could turn into red one upon exposed to gaseous TFA, accompanying with the quench of the emission. Other kinds of acids of HCl, HNO₃ and acetic acid also could lead to the fluorescence quenching of solid **BTBQ** to some extent. Therefore, **BTBQ** could be used as sensory material to detect acid vapors by naked eyes. However, the protonation would be prohibited in **BTPQ** and **DBTPQ** on account of the steric effect of tetraphenylethylene units linked to 5,8-positions of quinoxaline, so **BTPQ** and **DBTPQ** could not detect acid. Interestingly, the solid emitting colors of **BTPQ** as well as **DBTPQ** were quite different before and after grinding, exhibiting mechanochromic properties. The as-prepared crystal of **BTPQ** emitting blue light under UV irradiation could be changed into amorphous powder with bluish green emission. The XRD patterns suggested that the mechanochromism was originated from the transition between the crystalline and amorphous states. Such mechanochromism was reversible under the treatment of grinding and heating/fuming with DCM.

Keywords quinoxaline; tetraphenylethylene; mechanochromism; acid response; AIE

1 引言

压致荧光变色材料是指其固态荧光发射行为在外力(如压力、剪切力、拉伸力等)作用下能发生明显改变

的一类刺激响应性智能材料, 在应力传感、位移或形变检测、防伪、记忆芯片、光学存储、光电器件和显示器件等领域具有重要的应用价值^[1]。一般认为, 外力诱导下的分子构象的改变或分子堆积方式的改变是引起压

* E-mail: luran@mail.jlu.edu.cn

Received September 25, 2015; published October 27, 2015.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21374041) and the Open Project of State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials (No. SKLSSM2015014).

项目受国家自然科学基金(No. 21374041)和超分子结构与材料国家重点实验室开放课题(No. 2015014)资助。

致荧光变色现象的重要原因^[2]。另外,值得一提的是,自唐本忠教授首次提出聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)这一概念以来^[3],人们对具有强固态发光材料给予了高度关注^[1c,4]。研究表明, AIE 分子通常具有特殊的扭曲构象,在溶液中的发光能力较差,但在固态时,由于分子中围绕单键的自由旋转受到抑制,从而有利于辐射跃迁的发生,显示出较强的荧光。然而,具有扭曲构象的分子在固相中通常难以紧密堆积,在外力作用下容易发生分子堆积方式的改变,进而产生压致变色现象。因此,人们发现某些 AIE 材料具有压致荧光变色性质,而非平面共轭单元(例如,四苯乙烯^[1b,5]、二苯乙烯基蒽^[6]、三苯胺^[7]和三苯基丙烯腈^[8]等)的引入成为设计压致荧光变色染料策略之一。至今,人们已经制备了多种类型的具有压致荧光变色性质的有机共轭分子。如, Araki 和 Kato 发现基于苯基取代茆的氢键自组装体能在外力作用下由发蓝色荧光的固体转变成发绿色荧光的固体,他们还报道了联蒽类液晶材料的压致荧光变色性质^[9]。特别地,由于 ICT (分子内电荷转移)发射对外界微环境的变化比较敏感,因此人们对新型 D- π -A 型荧光染料分子的设计产生了兴趣^[10]。Harima 报道了一系列具有压致荧光变色性质的给受体型稠杂环化合物^[11]。我们课题组也合成了以卞唑或三苯胺为电子给体,以苯并噻唑或 β -亚胺酮硼络合物为电子受体的 D- π -A 型压致荧光变色材料^[12],发现具有适当极性的共轭分子的 ICT 跃迁发射带对外界压力显示出较显著的刺激响应。同时还发现将非平面的吩噻嗪修饰到蒽、 β -亚胺酮硼络合物以及三苯基丙烯腈衍生物上亦可得到压致荧光变色染料^[13],且吩噻嗪在受体单元上的不同连接方式可导致其压致荧光变色性质的差异。本文中,考虑到喹喔啉是典型的电子受体,且其 2,3,5,8-位易于功能化,故考虑将具有 AIE 活性的四苯乙烯单元修饰到喹喔啉的不同位置,合成新的喹喔啉衍生物 BTPQ, DBTPQ 和 BTBQ (Scheme 1),以期获得固态发光可控的荧光染料,揭示分子结构对其 AIE 和压致荧光变色性能的影响。另外,由于喹喔啉的质子化可导致其发光性质的改变^[14],因此,具有较强固态发光能力的喹喔啉衍生物有望作为荧光探针,实现对酸蒸气的检测。

2 结果与讨论

2.1 目标分子的合成

4-(1,2,2-三苯乙烯基)-苯硼酸(1)分别与化合物 2、3 和 4 在 Pd(PPh₃)₄ 催化下、经 Suzuki 偶联反应得到目标产物 BTPQ 和 DBTPQ 以及中间体 5, 产率分别为 75%, 80% 和 63%。化合物 5 与邻苯二胺在乙酸溶液经缩合环过程生成了 2,3-二芳基取代的 BTBQ, 产率为 95%。目标分子的结构经核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、红外光谱和质谱进行了表征。

2.2 溶液中紫外-可见吸收和荧光发射光谱

图 1 给出了喹喔啉衍生物 BTPQ、DBTPQ 和 BTBQ 在二氯甲烷溶液($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中的紫外-可见吸收光谱。可见,在喹喔啉的 5,8-位连有四苯乙烯单元的 BTPQ 在 316 nm 处给出了一个归属于 π - π^* 跃迁的吸收带,在 361~395 nm 之间给出了一个来源于 ICT 跃迁的吸收带。当在 BTPQ 的 2,3-位分别引入苯基后,化合物 DBTPQ 的 π - π^* 跃迁吸收峰蓝移至 303 nm,同时, ICT 跃迁吸收带明显变宽。对于在喹喔啉的 2,3-位连有四苯乙烯单元的 BTBQ 而言,其 π - π^* 跃迁吸收峰蓝移至 287 nm,可能是由于在喹喔啉的 2,3-位引入体积较大的四苯乙烯可降低分子的共平面性,从而使其共轭程度下降。

图 1 归一化的 BTPQ (a), DBTPQ (b) 和 BTBQ (c) 在二氯甲烷溶液($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中的紫外-可见吸收光谱

Figure 1 Normalized UV-vis absorption spectra of BTPQ (a), DBTPQ (b) and BTBQ (c) in DCM ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 S1 给出了 BTPQ、DBTPQ 和 BTBQ 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱,相应的光物理数据列于表 S1。结果发现,三个化合物的紫外-可见吸收光谱随着溶剂极性的改变没有发生明显的变化。但是,随着溶剂极性的增加, BTPQ 和 DBTPQ 的荧光发射带逐渐红移,且其荧光量子产率(Φ_F)逐渐下降,例如,在正己烷中, DBTPQ 的最大发射峰出现在 482 nm,发射蓝色荧光(图 S2), Φ_F 为 0.48;在 DMF 中, DBTPQ 的最大发射峰红移至 533 nm,发射黄色荧光, Φ_F 降为 0.14。故,可以推断 BTPQ 和 DBTPQ 在极性溶剂中的荧光发射来源于 ICT 跃迁^[13]。但是, BTBQ 的荧光发射光谱并没有随着溶剂极性的增加呈现出规律性的变化,说明没有给出典型的 ICT 发射峰。

2.3 密度泛函理论计算

为了进一步了解 BTPQ、DBTPQ 和 BTBQ 的电子结构,对其进行了密度泛函量子化计算。如图 2 所示,化合物 BTPQ 与 DBTPQ 的 HOMO 主要集中在四苯乙烯单元及其相连的喹喔啉中的苯环上,而 LUMO 在喹喔啉核上的分布明显高于在四苯乙烯上的分布,说明在化合物 BTPQ 和 DBTPQ 中有利于实现电荷从给体四苯乙

图式 1 BTPQ, DBTPQ 和 BTBQ 的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes for BTPQ, DBTPQ and BTBQ

烯单元到受体喹喔啉和 2,3-二苯基喹喔啉上的转移^[15], 即发生 ICT. 化合物 BTBQ 的 HOMO 和 LUMO 都主要集中在四苯乙烯及其相连的苯环上, 在吡嗪环上的分布很小, 这可能也是导致其不能给出典型的 ICT 发射的原因.

2.4 聚集诱导发光性质

众所周知, 四苯乙烯是典型的具有 AIE 活性的结构单元, 因此, 本文研究了所合成目标化合物的 AIE 性质^[16]. 如图 3 所示, 当混合体系中水含量(f_w)低于 80% 时, BTBQ 在水/THF 中的荧光发射非常弱; 当 $f_w > 80\%$ 时, 其荧光发射强度明显增强, 当 f_w 为 90% 时, 荧光发

射强度达到最大, 是其四氢呋喃溶液中的 54 倍. BTPQ 和 DBTPQ 也表现出类似的 AIE 性质. 当混合体系中 $f_w \leq 60\%$ 时, BTPQ 和 DBTPQ 的荧光很弱, 且其荧光发射强度随着含水量的增加而下降(图 S3~S4), 原因在于: 随着含水量的增加, 溶剂的极性逐渐增大, 从而导致其 ICT 发射强度逐渐下降; 当 $f_w > 60\%$ 时, 伴随着水含量的增加, 分子的荧光发射逐渐增强; 当 $f_w = 90\%$ 时, 荧光发射强度均达到最大, 分别是其四氢呋喃溶液中的 7.7 倍和 2.7 倍. 综上, 在喹喔啉的 2,3-位上修饰四苯乙烯单元分子给出最显著的 AIE 性质. 值得一提的是, 在固态下 BTBQ 能发射较强的浅绿色荧光, 固态荧光量

图2 BTPQ, DBTPQ 和 BTBQ 的 HOMO 和 LUMO 前线轨道图
Figure 2 The frontier orbital plots of the HOMO and LUMO of BTPQ, DBTPQ and BTBQ

图3 (a) BTBQ 在水含量不同的四氢呋喃/水混合溶液中的荧光发射光谱。(b) 发光强度与水含量的关系曲线图, BTBQ 的浓度: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 激发波长: 400 nm。插图: BTBQ 分别在水含量为 80%, 85% 和 90% 的四氢呋喃/水混合溶液中在 365 nm 紫外光照射下的照片

Figure 3 (a) Fluorescence emission spectra of BTBQ in the THF/water with different water fractions (f_w). (b) Plot of PL intensity vs water fraction. Concentration: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$. Inset: photos of BTBQ in THF/water with f_w of 80%, 85% and 90% under 365 nm illumination

子产率达到 0.60, BTPQ 和 DBTPQ 在固态下分别发射较强的蓝色荧光和绿色荧光, 固态荧光量子产率分别为 0.16 和 0.56。可见, 所合成的四苯乙烯修饰的喹喔啉衍生物可在固态发光材料(如, 荧光传感材料等)中得到应用。

2.5 压致荧光变色行为

如图 4a, 4c 所示, 合成得到的固体 BTPQ 和 DBTPQ 分别发射蓝色和蓝绿色荧光, 最大发射波长分别位于 466 nm 和 491 nm。经研磨处理后, 它们的发射波长分别红移至 500 nm 和 507 nm, 发光颜色分别变成蓝绿色和绿色, 二者均表现出明显的压致荧光变色行为。但是, 可以看出, 研磨所导致 BTPQ 和 DBTPQ 的发射光谱红移程度不同, 前者红移了 34 nm, 后者红移了 16 nm, 这可能是因为 2,3-位苯环的存在使喹喔啉分子 DBTPQ 在外力作用下趋于平面化的程度较低或堆积方式改变的程度较低所致。此外, 经研磨后, 固体 BTPQ 和 DBTPQ 的荧光量子产率分别增大到 0.30 和 0.62, 这可能是由于在外力作用下分子趋于平面化, 其共轭程度增大导致的。研磨后的样品经二氯甲烷蒸气熏蒸或热退火处理后, 它们的发光颜色可以恢复到研磨前状态, 说明压致荧光变色过程是可逆的(图 S5, S6)。然而, BTBQ 没有表现出压致荧光变色行为, 推测可能是由于它不是典型的给受体型分子的缘故。

为了讨论分子的压致荧光变色机理, 探讨了 BTPQ 和 DBTPQ 在不同固体状态下的 X-射线衍射(XRD)图谱。如图 4b, 4d 所示, 合成得到的固体 BTPQ 和 DBTPQ 均给出多个较尖锐衍射峰, 表现出晶体态的特征, 分子的有序排列程度较高; 经研磨后, 样品的衍射峰大都消失, 只能观察到很微弱的信号, 说明研磨后样品成无定形态; 研磨后的样品再经二氯甲烷蒸气熏蒸, 部分衍射峰得以恢复, 说明样品由无定形态逐渐转化成结晶态。所以, BTPQ 和 DBTPQ 在不同固态下发光颜色的改变是由于分子堆积方式不同引起的。该结论可以由化合物在不同固态下的差示量热扫描(DSC)结果得到进一步证实, 如图 S7 所示, 研磨后的样品 BTPQ 和 DBTPQ 在熔点之前均出现一个明显的放热峰, 相转变温度分别为 178.0 和 170.0 $^{\circ}\text{C}$, 推测该放热峰对应于热处理过程中固体由无定型态向晶体态的转变^[17]。另外, 从合成得到的固体 BTPQ 的 DSC 曲线上可以观察到一个位于 170 $^{\circ}\text{C}$ 左右的吸热峰, 为探讨对应于该峰的相变过程, 测试了合成样品在 170 $^{\circ}\text{C}$ 热退火处理前后的 XRD 图谱(图 S8), 发现二者的衍射峰明显不同, 说明固体 BTPQ 在 170 $^{\circ}\text{C}$ 左右发生了不同晶型之间的转变。

2.6 酸响应

由于喹喔啉单元的质子化会引起其吸收光谱和荧光光谱的改变^[14], 因此, 测试了所合成的目标分子对酸的传感性能。当将三氟乙酸(TFA)滴加到 BTBQ 的二氯

图4 归一化的 BTPQ (a) 和 DBTPQ (c) 在不同固态下的荧光发射光谱(激发波长: 400 nm); BTPQ (b) 和 DBTPQ (d) 在不同固态下的粉末 X-射线衍射图. 插图: BTPQ 和 DBTPQ 在压致荧光变色过程中的照片

Figure 4 Normalized fluorescence emission spectra of BTPQ (a) and DBTPQ (c) in different solid states excited at 400 nm; XRD patterns of BTPQ (b) and DBTPQ (d) in different solid states. Inset: photos of BTPQ and DBTPQ during piezofluorochromic processes

甲烷溶液中, 发现无色的溶液逐渐变为红色(图 S9b), 且溶液的蓝色荧光被显著猝灭(图 S10b). 从紫外-可见吸收光谱滴定实验中可以看出, 在 BTBQ 的二氯甲烷溶液中, 随着 TFA 含量的增大, 位于 240~400 nm 的吸收带逐渐下降, 且在 450~500 nm 之间出现一个新吸收峰(图 S9), 说明 TFA 与 BTBQ 作用后形成了一个新的物种, 即质子化的喹喔啉衍生物. 如图 S10 所示, 随着 TFA 含量的增加, BTBQ 在二氯甲烷溶液中的荧光发射强度逐渐下降, 因此, BTBQ 可作为传感材料用于检测酸. 另外, BTPQ 和 DBTPQ 的荧光发射光谱不能在酸诱导下发生改变, 可能是由于在喹喔啉 5,8-位上连有体积较大的四苯乙烯单元, 空阻效应阻碍了酸分子的进攻, 使 BTPQ 和 DBTPQ 不能被质子化造成的.

由于 BTBQ 具有 AIE 性质, 其固体有较强的发光能力, 故考察了固体 BTBQ 对气态 TFA 的传感性能. 如图 5 所示, 在 TFA 蒸气熏蒸下, 淡黄色固体 BTBQ 变成红色, 且位于 500 nm 的最大发射峰在短时间内被完全猝灭, 蓝绿色荧光消失, 可能是由于质子化 BTBQ 发生了光诱导电子转移引起的. 此外, 如果被 TFA 熏蒸后的不发光的固体样品 BTBQ 暴露在三乙胺(TEA)饱和蒸气

中, 位于 500 nm 的荧光强度几乎可以完全恢复, 且这个过程可以重复多次, 说明 BTBQ 对 TFA 和 TEA 气体具有可逆的荧光响应. 同时也考察了固体 BTBQ 对乙酸、浓盐酸和浓硝酸蒸气的荧光传感性能(图 S11, S12, S13), 发现其对上述酸均有一定程度的荧光响应. 为探讨 BTBQ 固体对酸响应的选择性, 将其暴露在 DMF、甲苯、石油醚、乙酸乙酯、环己烷、乙醇、乙腈和丙酮蒸气中, 发现其荧光强度几乎没有发生变化(图 S14), 说明 BTBQ 对酸蒸气的响应具有选择性. 因此, BTBQ 可作为传感材料用于酸蒸气的可视化检测.

3 结论

本文合成了双四苯乙烯修饰的喹喔啉衍生物. 研究结果表明, 所合成的目标分子均具有 AIE 活性, 当四苯乙烯单元位于喹喔啉的 2,3-位时, 分子 BTBQ 给出最显著的 AIE 性质, 其固态荧光量子产率可达 0.60. 尽管机械外力不能引起其固态荧光光谱的变化, 但是, 酸蒸气能快速猝灭其荧光, 同时固体由淡黄色变为红色, 此外, 固体的吸收和发光光谱能在 TEA 蒸气作用下得以恢复,

图 5 (a) BTBQ 在三氟乙酸饱和蒸气熏蒸前后的荧光发射光谱。插图: BTBQ 固体在 500 nm 处的荧光发射强度在饱和和三氟乙酸和三乙胺蒸气循环熏蒸下的可逆变化图。(b) 在日光和 365 nm 紫外光照射下的固体 BTBQ 在三氟乙酸和三乙胺蒸气循环熏蒸下的照片

Figure 5 (a) Fluorescence emission spectra of BTBQ upon exposed to saturated TFA vapor. Inset: Reversible fluorescence emission intensity at 500 nm for BTBQ solid upon exposed to saturated vapors of TEA and TFA; (b) Photos of BTBQ solid before and after exposed to TEA and TFA vapors under daylight and 365 nm light.

且该过程具有可逆性。故, BTBQ 可作为传感材料用于酸蒸气的可视化检测。对于 BTPQ 和 DBTPQ 而言, 由于四苯乙烯单元修饰在喹喔啉的 5,8-位, 空间效应使喹喔啉难以被酸进攻, 因此, 二者对酸没有响应能力。但是, BTPQ 和 DBTPQ 表现出明显的压致荧光变色行为, 外力作用下的结晶态和无定形态之间的转化是引起材料在不同固态下发光颜色不同的原因, 材料可望在防伪、应力传感等方面得到应用。本工作可为具有预期功能的刺激响应性荧光染料的分子设计提供思路。

4 实验部分

5,8-双-(4-三苯基乙烯基-苯基)-喹喔啉(BTPQ): 将 1.2 g (3.3 mmol) 化合物 1、2.5 g (6.6 mmol) 化合物 2 和

4.5 g (33 mmol) K_2CO_3 置于含有 80 mL 甲苯和 20 mL 乙醇的干燥三口瓶中, 体系在真空条件下鼓吹氮气 10 min, 然后向体系中加入 0.01 g (0.87 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 并继续鼓吹氮气 10 min。体系回流 24 h, 静置冷却至室温, 倒入 400 mL 蒸馏水中, 分离有机相, 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 旋干溶剂。经柱层析提纯(石油醚/二氯甲烷=1/1), 得蓝绿色固体 1.95 g。产率为 75%。m.p. 305~332 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.83 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.48 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.08~7.16 (m, 30H), 7.05 (dt, $J=5.0, 2.7$ Hz, 4H) (图 S15); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 143.92, 143.90, 143.78, 142.88, 141.31, 141.08, 140.72, 139.79, 136.34, 131.57, 131.39, 131.37, 131.09, 130.21, 129.93, 127.78, 127.68, 127.62, 126.51, 126.46, 126.40 (图 S16)。FT-IR (KBr) ν : 698, 754, 817, 864, 918, 980, 1028, 1074, 1184, 1263, 1384, 1442, 1491, 1596, 2955, 3024 cm^{-1} 。MALDI-TOF MS: m/z : calcd for $C_{60}H_{42}N_2$: 790.33; found 791.5 $[M+H]^+$ (图 S17)。

2,3-二苯基-5,8-双-(4-三苯基乙烯基-苯基)喹喔啉(DBTPQ): 以 3 和 2 为原料, 用合成 BTPQ 相似的方法制备 DBTPQ。得亮绿色固体。产率 80%。m.p. 275~292 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.83 (s, 2H), 7.64 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J=7.0$ Hz, 4H), 7.35 (dt, $J=22.1, 7.1$ Hz, 8H), 7.14~7.20 (m, 28H), 7.11 (d, $J=2.7$ Hz, 4H) (图 S18); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.77, 144.00, 143.92, 143.84, 143.08, 142.90, 141.16, 140.78, 139.09, 138.88, 138.37, 136.32, 131.65, 131.49, 131.45, 131.01, 130.18, 130.09, 129.70, 128.82, 128.18, 127.81, 127.68, 126.58, 126.50, 126.43 (图 S19)。FT-IR (KBr) ν : 696, 754, 987, 1246, 1385, 1458, 1490, 1560, 1654, 1772, 2364 cm^{-1} 。MALDI-TOF MS: m/z : calcd for $C_{72}H_{50}N_2$: 942.4; found 943.5 $[M+H]^+$ (图 S20)。

1,2-双-(4'-三苯基乙烯基-二苯基-4-基)-乙烷-1,2-二酮(5): 以 4 和 2 为原料, 用合成 BTPQ 相似的方法制备 5。得黄色固体。产率 63%。m.p.: 200~210 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.04 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.71 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.14 (dd, $J=9.1, 4.6$ Hz, 22H), 7.08 (dt, $J=13.6, 3.8$ Hz, 12H) (图 S21)。 ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 194.11, 147.07, 144.42, 143.56, 143.54, 143.50, 141.77, 140.17, 137.09, 132.07, 131.62, 131.39, 131.34, 131.32, 130.48, 127.86, 127.81, 127.70, 127.33, 126.70, 126.64, 126.60, 126.55 (图 S22)。FT-IR (KBr) ν : 695, 755, 818, 856, 1004, 1172, 1221, 1443, 1491, 1598, 1673, 2320, 2599, 3026 cm^{-1} 。MALDI-TOF MS: m/z : calcd for $C_{66}H_{46}O_2$: 870.4; found 869.9 (图 S23)。

2,3-双-(4'-三苯基乙烯基-二苯基-4-基)-喹喔啉(BTBQ): 将 0.1 g (0.92 mmol) 邻苯二胺和 0.81 g (0.92

mmol)化合物 **5** 溶于 50 mL 乙酸溶液中. 体系回流过夜. 待反应完毕, 体系冷却至室温, 倒入 400 mL 蒸馏水中, 收集有机相, 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 旋干溶剂. 经柱层析提纯(石油醚/二氯甲烷=3/1), 得浅绿色固体 0.82 g. 产率为 95%. m.p. 310~330 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.17~8.21 (m, 2H), 7.76~7.80 (m, 2H), 7.58 (dd, *J*=24.3, 8.4 Hz, 8H), 7.38 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.03~7.17 (m, 34H) (图 S24). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 153.04, 143.76, 143.74, 143.72, 143.26, 141.31, 141.25, 141.05, 140.47, 137.99, 137.90, 131.90, 131.45, 131.38, 130.30, 129.99, 129.21, 127.84, 127.75, 127.68, 126.76, 126.58, 126.55, 126.50, 126.23 (图 S25). FT-IR (KBr) ν: 628, 698, 763, 819, 977, 1004, 1058, 1220, 1344, 1394, 1492, 1600, 2923, 3025 cm⁻¹. MALDI-TOF MS: *m/z*: calcd for C₇₂H₅₀N₂: 942.4; found 943.6 [M+H]⁺ (图 S26).

References

- [1] (a) Sagara, Y.; Kato, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 605; (b) Chi, Z.; Zhang, X.; Xu, B.; Zhou, X.; Ma, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3878; (c) Yao, X. D.; Chi, Z. *G. Sci. China Chem.* **2013**, *43*, 1090. (姚献东, 池振国, 中国科学, **2013**, *43*, 1090.)
- [2] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [3] (a) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361; (b) Zhao, Z. J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Soft Matter* **2013**, *9*, 4564.
- [4] (a) Peng, B. Y.; Xu, S. D.; Chi, Z. G.; Zhang, X. Q.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *Prog. Chem.* **2003**, *25*, 1085. (彭邦银, 许适当, 池振国, 张锡奇, 张艺, 许家瑞, 化学进展, **2003**, *25*, 1085); (b) Huang, T.; Wang, Z. Y.; Qin, A. J.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 979. (黄田, 汪昭昭, 秦安军, 孙景志, 唐本忠, 化学学报, **2013**, *71*, 979.)
- [5] (a) Misra, R.; Jadhav, T.; Dhokale, B.; Mobin, S. M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9076; (b) Luo, X.; Li, J.; Li, C.; Heng, L.; Dong, Y.; Liu, Z.; Bo, Z.; Tang, B. *Adv Mater.* **2011**, *23*, 3261; (c) Wang, J.; Mei, J.; Hu, R.; Sun, J.; Qin, A.; Tang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9956; (d) Li, H.; Chi, Z.; Xu, B.; Zhang, X.; Li, X.; Liu, S.; Zhang, Y.; Xu, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3760; (e) Zhou, X.; Li, H.; Chi, Z.; Zhang, X.; Zhang, J.; Xu, B.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 685.
- [6] (a) Wang, Y.; Liu, W.; Bu, L.; Li, J.; Zheng, M.; Zhang, D.; Sun, M.; Tao, Y.; Xue, S.; Yang, W. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 856; (b) Yagai, S.; Seki, T.; Kitamura, T.; Würthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3367; (c) Dong, Y.; Xu, B.; Zhang, J.; Tan, X.; Wang, L.; Chen, J.; Lv, H.; Wen, S.; Li, B.; Ye, L.; Zou, B.; Tian, W. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10782.
- [7] Gong, Y.; Tan, Y.; Liu, J.; Lu, P.; Feng, C.; Yuan, W.; Lu, Y.; Sun, J.; He, G.; Zhang, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4009.
- [8] (a) An, B. K.; Kwon, S. K.; Jung, S. D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410; (b) Yuan, W. Z.; Tan, Y.; Gong, Y.; Lu, P.; Lam, J. W. Y.; Shen, X.; Feng, C.; Sung, H. H. Y.; Lu, Y.; Williams, I. D.; Sun, J.; Zhang, Y.; Tang, B. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2837; (c) Gong, Y.; Liu, J.; Zhang, Y.; He, G.; Lu, Y.; Fan, W. B.; Yuan, W. Z.; Sun, J. Z.; Zhang, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7552.
- [9] (a) Sagara, Y.; Mutai, T.; Yoshikawa, I.; Araki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1520; (b) Yamane, S.; Sagara, Y.; Mutai, T.; Araki, K.; Kato, T. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2648.
- [10] (a) Shen, X. Y.; Yuan, W. Z.; Liu, Y.; Zhao, Q.; Lu, P.; Ma, Y.; Williams, I. D.; Qin, A.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10541; (b) Shen, X. Y.; Wang, Y. J.; Zhao, E.; Yuan, W. Z.; Liu, Y.; Lu, P.; Qin, A.; Ma, Y.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7334; (c) Kim, F. S.; Guo, X.; Watson, M. D.; Jenekhe, S. A. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 478; (e) Lin, T. C.; He, G.; Zheng, S. Q. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2490.
- [11] (a) Ooyama, Y.; Ito, G.; Fukuoka, H.; Nagano, T.; Kagawa, Y.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7268; (b) Ooyama, Y.; Harima, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8372.
- [12] (a) Xue, P. C.; Yao, B. Q.; Sun, J. B.; Xu, Q. X.; Chen, P.; Zhang, Z. Q.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3942; (b) Xue, P. C.; Chen, P.; Jia, J. H.; Xu, Q. X.; Sun, J. B.; Yao, B. Q.; Zhang, Z. Q.; Lu, R. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2569; (c) Zhang, Z. Q.; Xue, P. C.; Gong, P.; Zhang, G. H.; Peng, J.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9543; (d) Xue, P. C.; Yao, B. Q.; Wang, P. P.; Sun, J. B.; Zhang, Z. Q.; Lu, R. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58732.
- [13] (a) Xue, P. C.; Yao, B. Q.; Liu, X. H.; Sun, J. B.; Gong, P.; Zhang, Z. Q.; Qian, C.; Zhang, Y.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1018; (b) Zhang, Z. Q.; Wu, Z.; Sun, J. B.; Yao, B. Q.; Zhang, G. H.; Xue, P. C.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4921; (c) Zhang, G. H.; Sun, J. B.; Xue, P. C.; Zhang, Z. Q.; Gong, P.; Peng, J.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2925.
- [14] Muniz, F. M.; Alcazar, V.; Sanz, F.; Simon, L.; de Arriba, A. L. F.; Raposo, C.; Moran, J. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6179.
- [15] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A.; Bloino, F. J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J. M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [16] Chi, Z. G.; He, K. Q.; Li, H. Y.; Zhang, X. Q.; Xu, B. J.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, *33*, 725. (池振国, 何克强, 李海银, 张锡奇, 许炳佳, 刘四委, 张艺, 许家瑞, 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 725.)
- [17] Vasanathan, N.; Manne, J.; Krishnama, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 17920.

(Cheng, B.; Fan, Y.)