五芳基取代环戊二烯衍生物的合成及其聚集诱导荧光性质研究

邱淑海^{a,b} 许胜杰^b 周国富^a 水玲玲^{*,a} 朱晓张^{*,b}^(a) 华南师范大学华南先进光电子研究院彩色电子纸显示技术研究所 广州 510006^(b) 中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室 北京 100190

摘要 五芳基取代环戊二烯衍生物是一类具有聚集诱导荧光性质的化合物,但相应的研究比较少.为了研究不同推拉电子能力的取代基以及取代位置对聚集诱导荧光性质的影响和拓展其在化学传感器、生物探针等方面的应用,我们合成了不同芳香取代基的五芳基取代环戊二烯及其衍生物,并对其进行了紫外吸收、荧光光谱、荧光量子产率、单晶分析等方面的测试表征,重点研究了其聚集诱导荧光性质.

关键词 五芳基取代环戊二烯; 聚集诱导荧光

Synthesis of 1,2,3,4,5-Pentaaryl cyclopenta-2,4-diene Derivatives and Their Aggregation-Induced Emission Properties

Qiu, Shuhai^{a,b} Xu, Shengjie^b Zhou, Guofu^a Shui, Lingling^{*,a} Zhu, Xiaozhang^{*,b}^(a) Electronic Paper Display Institute, South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006^(b) CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190

Abstract Pentaarylated cyclopentadienes have aggregation-induced emission (AIE) characteristics and can be easily derivatized, but are rarely studied. In order to examine the effect of the electronic properties and the position of the substituents on AIE properties, an expedient method for the synthesis of a series of pentaarylated cyclopentadiene derivatives was developed, and their UV-Vis, fluorescence spectra, fluorescence quantum yields as well as the XRD structures of single crystals were investigated. The AIE properties of pentaarylated cyclopentadiene derivatives were studied in detail.

Keywords pentaarylated cyclopentadienes; aggregation-induced emission

聚集诱导荧光,顾名思义,是由于分子聚集而产生的荧光现象^[1-3].大多数发光分子在良性溶剂中可以发出强烈的光,但是在不良溶剂或固态时分子会形成聚集结构,有利于一些活性物种如激基缔合物^[4]等的形成,从而导致荧光猝灭^[5].但是,具有聚集诱导荧光现象的分子却恰好与此相反,当这些分子溶解在良性溶剂时,几乎看不到荧光;而在不良溶剂或者固态时却由于聚集而产生很强的荧光.这种聚集诱导荧光现象可以解释为由于分子内取代基运动受到限制而引起的结果^[6].

2001年,唐本忠课题组^[1]发现分子聚集可以将1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基硅咯从一个弱的发光分子转变为一

种很强的发光物质,这种结果与聚集猝灭发光的常规现象正好相反.在随后的十多年里,聚集诱导荧光材料引起了人们的广泛关注与研究,在有机发光二极管、生物传感及成像、荧光染料、化学传感、生物探针等领域^[7-11]表现出很好的应用前景.在具有聚集诱导荧光性质的分子中,硅咯在有机发光二极管^[12]和传感^[13]领域表现出优异的发光性能,然而硅咯类化合物合成相对复杂,合成成本较高^[14],这在一定程度上影响了其应用.五芳基取代环戊二烯与硅咯类化合物有着相似的分子结构,根据HF/6-31G*的计算结果,五芳基取代环戊二烯的最高占据分子轨道(HOMO)比硅咯高0.4 eV,最低

* E-mail: shuill@scnu.edu.cn; xzzhu@iccas.ac.cn

Received February 26, 2015; revised March 30, 2015; published online April 3, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91333113, 21303060), the National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2014CB643502), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB12010200), and the Guangdong Natural Science Foundation (No. S2013010014418).

国家自然科学基金(Nos. 91333113, 21303060)、国家重点基础研究发展计划(973计划, No. 2014CB643502)、中国科学院先导B专项(No. XDB12010200)、广东省自然科学基金(No. S2013010014418)资助项目.

空分子轨道(LUMO)高 1.3 eV^[15]. 基于环戊二烯结构的分子同样表现出较好地应用前景^[16]. 在 Anariba 等^[17]的研究工作中, 五苯基取代环戊二烯化合物在甲苯中具有高达 0.69 的荧光量子产率, 在水溶液中荧光量子产率也达到了 0.14. 由于大多数聚集诱导荧光分子都具有疏水芳香环, 表现出较差的水溶性, 五苯基取代环戊二烯衍生物在水相中表现出较好的聚集荧光现象, 进一步拓展了聚集诱导荧光材料的应用范围. 在我们的工作中, 我们发展了简单的合成方法合成了一系列五芳基取代环戊二烯及其衍生物, 进一步研究了不同推拉电子能力及不同取代位置的取代基对聚集诱导荧光性质的影响.

1 结果与讨论

1.1 五芳基取代环戊二烯的合成

五芳基取代环戊二烯的合成可以通过钼催化环戊二烯的芳基化反应实现. 化合物 **3a**~**3d** 根据之前报道的文献合成^[18]. 化合物 **3e**~**3h** 的合成采用类似的钼催化环戊二烯的方法, 用三叔丁基膦作为配体, 碳酸铯作为碱, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂, 在氮气保护下 130 °C 反应 1~6 h, 即可分离得到产品, 如 Eq. 1 所示. 实验结果显示, 当芳基上含有较强给电子能力的取代基时, 反应有较好的产率; 虽然对氟溴苯具有中等产率(60%), 但是对于大多数拉电子基团而言, 产率非常低, 甚至不反应. 化合物 **3e** 和 **3g** 的产率仅为 25%, 对于拉电子能力比较强的三氟甲基溴苯反应时, 只能在环戊二烯三个碳上实现取代; 对于甲酸甲酯基、氰基、硝基等, 基本不反应. 取代基的位阻也会对反应有较大的影响, 当使用甲苯基取代环戊二烯时, 虽然间、对位有较好的产率, 但邻位却有很多副产物, 产率很低. 当使用 2,6-二甲基溴苯反应时, 只得到三取代产物; 当芳香基为 3,5-二叔丁基苯基时, 只得到了 1,2,3,4-位取代的四取代化合物. 另外, 该反应对杂环芳香基也有一定的选择性, 当使用 3-溴噻吩反应时, 可以获得较好的产率(**3h**, 56%), 但是使用 2-溴噻吩、2-溴吡啶时, 反应却无产物生成.

1.2 五芳基取代环戊二烯醇的合成

目前合成五芳基取代环戊二烯醇最常见的方法如 Eq. 2 所示^[19], 这种方法对反应底物的要求较高. 如 Eq. 3 所示, 我们发展了新的简便合成方法. 五芳基取代环戊二烯的羟基化在碱性条件下与空气接触室温即可反应, 只是反应速率比较低. 将五芳基取代环戊二烯溶于 DMF, 加入碳酸铯并加热到 80 °C, 在 1~2 h 内就有 90% 左右的环戊二烯发生了 1-位羟基化. 进一步简化实验操作, 我们在环戊二烯的芳基取代反应结束后, 直接将温度降至 80 °C, 并将反应体系与空气接触 1~2 h,

便可实现产物的羟基化. 羟基化产物的反应结果跟环戊二烯芳基化的结果相似, 对于给电子能力比较强的基团, 反应有比较好的产率, 如 **4a**~**4c**、**4f** 所示. 另外, 对氟苯基及 3-噻吩基也有较好的产率.

1.3 五芳基取代环戊二烯的紫外吸收、荧光性质

为了研究不同取代基对聚集荧光性质的影响, 我们测量了五芳基取代环戊二烯在二氯甲烷及粉末状态时的紫外吸收和荧光谱图. 如图 1a 所示, 化合物 **3a**~**3e** 在粉末状态时, 随着取代基供电子能力的增强发生红移, 其最大紫外吸收波长依次为 344 (**3d**), 352 (**3e**), 352 (**3a**), 354 (**3b**), 358 (**3c**) nm, 除 **3e** 外, 其最大荧光发射波长也随取代基供电子能力的增强发生红移, 如图 1b 所示. **3e** 在薄膜状态时的最大荧光波长位置为 455 nm, 在粉末状态时为 475 nm, 谱图明显变宽, 表明在粉末状态时可能形成了激基缔合物. 另外, 通过各化合物的紫外吸收谱图的比较(如辅助材料中图 S3、S4 所示), 可以发现取代基的位置对其紫外吸收也有一定影响.

图 1 (a)不同芳基取代环戊二烯化合物 **3a**~**3e** 在粉末状态时的紫外吸收谱图; (b)粉末状态时的荧光光谱

Figure 1 (a) UV-Vis absorption of compounds **3a**~**3e** in the powders; (b) Fluorescence spectra compounds **3a**~**3e** in the powders

五芳基取代环戊二烯化合物 **3a**~**3g** 均表现出典型的聚集诱导荧光现象, 以 **3a** 为例, 在不同混合比例的四氢呋喃-水溶液中, 呈现出不同的荧光现象, 如图 2 所示. 当水含量在 60% 以下时, 几乎看不到荧光, 但是当水含量达到 70% 时, 荧光强度急剧升高, 当水含量增加到 80%、90% 时, 我们发现溶液的荧光逐渐减弱. 通过粒径仪测得的数据(如辅助材料中图 S6 所示), 我们发现随着水含量的变化, 化合物 **3a** 聚集尺寸也在发生变化. 当水含量在 60% 以上时, 聚集结构尺寸迅速增加, 但随着水含量进一步提高, 聚集尺寸逐渐减小, 说明混合溶液中聚集荧光受到颗粒尺寸大小的影响^[20]. 除了荧光强度的变化, 随着水含量的增加, 相应的荧光发射位置

也发生一定变化. 在水含量为 70%、80% 和 90% 时, 荧光发射位置分别为 437、440 和 451 nm, 表明随着水含量的增加, 其相应的荧光会发生红移.

图 2 化合物 **3a** 在不同比例四氢呋喃-水混合溶液中的荧光光谱图

Figure 2 PL spectra of compound **3a** in THF-water mixtures
Concentration of **3a**: $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Excitation wavelength: 352 nm

1.4 固体荧光量子产率

为了研究不同芳香取代基及五元环结构对五芳基取代环戊二烯类化合物光学性质的影响, 我们进一步合成了一系列化合物 **5~8**, 并测量了各化合物荧光量子产率数据, 结果如表 1 所示. 表中所有的化合物溶解在二氯甲烷中时表现出非常弱的荧光, 但是在粉末状态时大多数化合物都发射出较强的荧光. 为了研究不同五元环骨架对聚集诱导荧光性质的影响, 我们首先对硅咯、环戊二烯、吡咯相应化合物的固态荧光量子产率做了比较. 1-甲基-五苯基硅咯^[15]在薄膜状态的荧光量子产率为 85%, 1-甲基-五苯基环戊二烯(**6**)的荧光量子产率为 31%. 两类化合物具有相似的紫外吸收、荧光发射特点, 但是环戊二烯类的化合物的荧光量子产率要相对低一些, 除了与分子轨道能级有关^[16]外, 可能还与不同的原子半径有关. 通过 **3a** 与五苯基吡咯(**8**)比较, 我们发现芳基取代环戊二烯类化合物要比吡咯类的化合物有更好的聚集诱导荧光效果, 这与吡咯化合物的 LUMO 能级的交错分布有关^[20(a)]. 通过更换芳基上的取代基, 发现对于大多数取代基而言, 不管是吸电子的还是给电子的, 除含氟取代基外, 对荧光量子产率都有着负面的影响, 这在一定程度上说明取代基对聚集荧光的影响主要是空间效应. 产物 **3c**、**3f**、**4c**、**4f** 的荧光量子产率相对于 **3a**、**4a** 有较大幅度的下降, 这可能是由于甲氧基具有一定柔性, 导致分子内运动比较容易, 荧光相对较弱; 而产物 **3d**、**4d** 表现出一定程度上的荧光量子产率的提高, 这可能是由于吸电子的氟基与相邻分子芳基上的氢形成了 F—H 键, 从而使分子排列更加紧密, 分子内的

运动更加困难^[18]. 因此在不同的取代基中, 含氟芳基取代的环戊二烯化合物具有最好的聚集荧光效果. 另外, 通过对 5-(4-氯丁氧基)-1,2,3,4,5-五苯基环戊二烯(**5**)、5-甲基-1,2,3,4,5-五苯基环戊二烯(**6**)、5-甲氧基-1,2,3,4,5-五苯基环戊二烯(**7**)比较发现, 1-位基团的取代对聚集荧光效果也有一定影响. 化合物 **5** 与 **4a** 相比, 并没有荧光量子产率的损失, 这一定程度上证明了 **4** 系列化合物在聚集荧光应用方面的潜力.

1.5 单晶结构解析

通过二氯甲烷/正己烷的混合溶液缓慢挥发的方式生长化合物 **4a** 的单晶, 有趣的是, 我们得到了两种不同聚集结构的单晶, 如图 3 所示. 两种单晶呈现出不同的颜色, 一种为黄色透明晶体, 在 365 nm 激发时呈现出淡黄色荧光, 分子结构如图 3a 所示; 另一种为无色透

表 1 五芳基取代环戊二烯衍生物的光物理性质

Table 1 Optical properties of 1,2,3,4,5-Pentaaryl cyclopentadiene Derivatives

化合物	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$		$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	荧光量子产率 ^b /%
	Soln ^a /nm	Solid ^b /nm	Solid/nm	
3a	340	352	445	38.0
3b	346	354	450	21.1
3c	356	358	468	21.4
3d	338	344	434	46.4
3e	346	352	476	16.2
3f	348	350	465	16.1
3g	340	346	438	32.1
3h	352	362	444	1.4
4a	356	374	460	16.0
4b	358	370	476	29.3
4c	370	376	482	3.7
4d	352	358	443	33.3
4f	358	370	485	8.1
4h	358	376	—	0.3
5	354	370	457	19.0
6	—	335	426	31.1
7	350	370	457	12.5
8	—	302	379	14.7

^a soln 代表化合物在二氯甲烷溶液中的测量结果, 浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;^b solid 代表为无定形粉末测量得到的数据结果。

明晶体, 在 365 nm 激发时呈现出蓝色荧光, 分子结构如图 3b 所示. 化合物的固态堆积方式对其荧光性质具有重要影响^[21~23], 如图 4 中所示, **4a** 可以形成两种不同的晶体堆积结构, 黄色晶体(对应于图 3a)为单斜晶体, 相邻分子间存在多重苯环 π - π 相互作用, 间距为 3.8 Å (如图 4 中虚线框所示); 无色晶体(对应于图 3b)由于 **4a** 与水分子的氢键作用, 形成三斜晶体, 分子间不存在明显的 π - π 作用. 此外黄色晶体中, **4a** 呈现相对平面的分子构象, 更有利于 π 电子离域[2,5 位取代苯基与环戊二烯间二面角为: 24.87° 和 30.33°(黄色晶体), 43.12° 和 51.11°(无色晶体)], 综上, 我们推测两种晶体的颜色和荧光差异可能是由于不同的分子排列方式和构象所引起的. 通过比较两种晶体的分子堆积结构, 我们发现晶体的堆积方式对荧光颜色的调控有着十分重要的影响.

图 3 产物 **4a** 的两种晶体分子结构Figure 3 Two different molecule structures of compound **4a** 图 4 化合物 **4a** 的两种不同堆积结构Figure 4 Two different stacking images of compound **4a**

2 结论

我们发展了钼催化合成五芳基取代环戊二烯醇化物的简便合成方法, 合成了一系列五芳基取代环戊二烯衍生物. 通过紫外吸收、荧光光谱、荧光量子产率等测试发现, 随着芳基上取代基团供电子能力增强, 紫外吸收及荧光发生相应地红移; 大多数取代基对聚集荧光有着负面的影响, 但含氟芳基可以产生最好的聚集诱导荧光效果. 通过单晶解析发现, 五芳基取代环戊二烯醇可以通过与水分子共结晶形成不同于本体的晶体结构和聚集诱导荧光现象.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

对空气或水分敏感的反应均在氮气或氩气保护下在干燥反应管中进行, 对空气或水分敏感的配体均使用注射器移取. 薄层层析用覆盖有 0.25 mm 厚, 200~300 目硅胶的玻璃板, 由烟台德信生物科技有限公司生产, 通过紫外灯进行分析. 有机溶剂通过旋转蒸发仪减压除去. 双环戊二烯二氯化钼购自百灵威公司, 三叔丁基膦(10%正己烷溶液)购自北京伊诺凯科技有限公司, 4-氯溴苯从北京国药试剂购买, 醋酸钼、碳酸钼、对溴甲苯、4-甲氧基溴苯、间溴甲苯、间甲氧基溴苯、间氟溴苯均购自北京偶和科技公司, 对氟溴苯购自东京化成公司. 其余均为市售分析纯试剂. 干燥 *N,N*-二甲基甲酰胺

胺通过氢化钙减压蒸馏获得。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker Ultrashield Plus 型 300 MHz 或 400 MHz 核磁共振仪测得, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 作内标。基质辅助激光解析电离飞行时(MALDI-TOF-MS)测试在 Bruker 质谱仪上进行。紫外-可见吸收光谱在 Shimadzu UV-3600 型紫外-可见分光光度计上测得, 荧光发射光谱在 Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪上测得, 绝对荧光量子产率在带有 F-3018 积分球的 NANO-FL3-1066C 荧光光谱仪上测得。混合溶液中的聚集粒径数据是由仪器 NanoPlus Zeta/nano Particle Analyzer 测得。

3.2 实验方法

3.2.1 五芳基取代环戊二烯化合物的合成

化合物 **3a**~**3i** 按照文献[18]报道方法合成, 具体实验操作如下所示: 氮气保护下, 向 15 mL 的耐压管内的干燥 N,N' -二甲基甲酰胺中依次加入醋酸钨(14 mg, 0.0625 mmol)、三叔丁基膦(10%正己烷溶液, 0.6 mL, 0.25 mmol)、碳酸铯(0.98 g, 3.0 mmol)、双环戊二烯二氯化锆(74 mg, 0.25 mmol)和溴化芳烃(3 mmol), 然后密封置于 130 $^\circ\text{C}$ 的油浴锅内, 反应 1~6 h。冷却到室温后过滤, 用二氯甲烷洗涤沉淀。滤液用隔膜泵在 65 $^\circ\text{C}$ 减压除去, 然后用二氯甲烷溶解并加入适量硅胶, 再次减压除去溶剂, 用硅胶快速层析柱分离得到产品。

1,2,3,4,5-五对氯苯基环戊二烯(**3e**): 淡黄色固体, 产率为 25%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.93 (s, 1H), 6.82 (d, $J=8.6$ Hz, 4H), 6.89 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.01~7.10 (m, 6H), 7.14~7.18 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 62.2, 128.5, 128.7, 129.3, 129.7, 130.2, 131.4, 133.1, 133.5, 133.6, 135.6, 143.2, 146.1; MS m/z (%): 618 (M^+ , 100), 620 (64), 616 (63). Anal. calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{Cl}_5$: C 67.93, H 3.42; found C 67.59, H 3.50.

1,2,3,4,5-五间甲氧基环戊二烯(**3f**): 白色固体, 产率为 74%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.46 (s, 6H), 3.55 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 5.02 (s, 1H), 6.50~6.61 (m, 6H), 6.61~6.74 (m, 7H), 6.78 (s, 1H), 6.87 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.96 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.01~7.15 (m, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 54.9, 55.2, 111.6, 113.1, 113.2, 113.8, 114.5, 115.1, 121.4, 121.7, 122.7, 128.7, 129.1, 129.6, 137.0, 137.6, 139.8, 144.1, 146.2; MS m/z (%): 596 (M^+ , 100), 597 (44), 598 (10). Anal. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_5$: C 80.51, H 6.08; found C 80.37, H 6.10.

1,2,3,4,5-五间氟苯基环戊二烯(**3g**): 白色固体, 产率为 25%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.02 (s, 1H), 6.63 (d, $J=10.5$ Hz, 2H), 6.67~6.94 (m, 12H), 7.02 (dt, $J=17.2, 7.8$ Hz, 3H), 7.17 (td, $J=14.3, 8.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 62.3 (d, $J=6.1$ Hz), 114.2 (d,

$J=84.2$ Hz), 114.4 (d, $J=83.8$ Hz), 114.7 (d, $J=83.7$ Hz), 114.8 (d, $J=86.1$ Hz), 115.7 (d, $J=88.4$ Hz), 116.8 (d, $J=86.5$ Hz), 124.4 (d, $J=11.0$ Hz), 124.8 (d, $J=11.1$ Hz), 125.8 (d, $J=11.3$ Hz), 129.6 (d, $J=33.8$ Hz), 130.0 (d, $J=33.5$ Hz), 130.5 (d, $J=33.3$ Hz), 137.0 (d, $J=32.0$ Hz), 137.3 (d, $J=31.7$ Hz), 139.4 (d, $J=17.7$ Hz), 143.6 (d, $J=7.8$ Hz), 146.1 (d, $J=9.4$ Hz), 160.8, 161.1, 161.5, 164.1, 164.3, 164.8; MS m/z (%): 536 (M^+ , 100), 537 (38), 538 (7). Anal. calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{F}_5$: C 78.35, H 3.95; found C 77.98, H 3.97.

1,2,3,4,5-五(3-噻吩)环戊二烯(**3h**): 黄色固体, 产率为 56%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.07 (s, 1H), 6.66 (dd, $J=5.0, 1.0$ Hz, 2H), 6.77~6.78 (m, 2H), 6.87 (td, $J=9.3, 5.2, 3.7$ Hz, 5H), 7.03 (dd, $J=5.0, 3.0$ Hz, 2H), 7.17 (dd, $J=4.8, 3.0$ Hz, 1H), 7.17 (dd, $J=4.8, 3.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 57.7, 122.3, 122.8, 124.1, 124.4, 125.0, 126.1, 126.7, 127.8, 129.0, 136.4, 136.6, 137.8, 139.0, 140.1; MS m/z (%): 476 (M^+ , 100), 477 (27), 478 (23). Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{S}_5$: C 62.99, H 3.38; found C 62.75, H 3.30.

3.2.2 五芳基取代环戊二烯醇的合成

氮气保护下, 向 15 mL 耐压管内的干燥 N,N' -二甲基甲酰胺中依次加入醋酸钨(14 mg, 0.0625 mmol)、三叔丁基膦(10%正己烷溶液, 0.6 mL, 0.25 mmol)、碳酸铯(0.98 g, 3.0 mmol)、双环戊二烯二氯化锆(74 mg, 0.25 mmol)和溴化芳烃(3 mmol), 然后密封置于 130 $^\circ\text{C}$ 的油浴锅内, 反应 1~6 h。体系温度降至 80 $^\circ\text{C}$ 时, 打开瓶盖, 继续搅拌 1~2 h。反应体系完全冷却后过滤, 并用二氯甲烷清洗沉淀。滤液用隔膜泵在 65 $^\circ\text{C}$ 减压除去, 然后再用二氯甲烷溶解, 加入适量硅胶, 再次减压除去溶剂, 然后用硅胶快速层析柱分离得到产品。

1,2,3,4,5-五对氟苯基环戊二烯醇(**4d**): 白色固体, 产率为 49%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.36 (s, 1H), 6.76 (t, $J=8.7$ Hz, 4H), 6.80~7.00 (m, 14H), 7.45 (dd, $J=8.7, 5.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 89.8, 115.1, 115.4, 115.6, 115.9, 126.7 (d, $J=31.8$ Hz), 129.5 (d, $J=13.71$ Hz), 130.5 (d, $J=14.04$ Hz), 131.3 (d, $J=31.5$ Hz), 131.7 (d, $J=31.8$ Hz), 135.4 (d, $J=13.2$ Hz), 147.1, 160.5 (d, $J=40.5$ Hz), 163.8 (d, $J=39.6$ Hz); MS m/z (%): 552 (M^+ , 100), 553 (38), 554 (7). Anal. calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{O}$: C 76.08, H 3.83; found C 75.73, H 3.82.

1,2,3,4,5-五间甲氧基环戊二烯醇(**4f**): 淡黄色固体, 产率为 67%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.53 (s, 1H), 3.46 (s, 6H), 3.52 (s, 6H), 3.74 (s, 3H), 6.52~6.53 (m, 2H), 6.58~6.75 (m, 11H), 6.96 (td, $J=7.7, 1.3$ Hz,

2H), 7.06 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.19~7.20 (m, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 54.9, 55.2, 55.3, 90.0, 111.3, 112.5, 113.7, 113.9, 114.2, 114.9, 117.6, 122.2, 122.5, 128.9, 129.2, 129.6, 135.0, 136.6, 142.2, 142.6, 147.7, 158.9, 159.3, 160.0; MS m/z (%): 612 (M^+ , 100), 613 (43), 614 (11). Anal. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}$: C 78.41, H 5.92; found C 78.32, H 5.89.

1,2,3,4,5-五(3-噻吩)基环戊二烯醇(**4h**): 橘黄色固体, 产率为 69%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.53 (s, 1H), 6.69 (dd, $J=5.1, 1.2$ Hz, 2H), 6.78 (dd, $J=5.0, 1.2$ Hz, 2H), 6.87~6.95 (m, 3H), 7.04 (dd, $J=5.1, 3.0$ Hz, 2H), 7.15~7.24 (m, 5H), 7.55 (dd, $J=3.0, 1.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 88.3, 123.8, 124.3, 124.7, 125.3, 125.4, 126.4, 128.0, 128.9, 134.1, 135.6, 136.0, 142.1, 142.8; MS m/z (%): 492 (M^+ , 100), 493 (31), 494 (24). Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{S}_5$: C 60.94, H 3.27; found C 60.76, H 3.32.

3.2.3 化合物 5~8 的合成

化合物 **7**^[24]和 **8**^[25]按照文献所用方法合成.

5-(4-氯丁氧基)-1,2,3,4,5-五苯基环戊二烯(**5**): 氮气保护下, 用干燥的四氢呋喃溶解化合物 **4a** (0.187 g, 0.40 mmol), 然后加入氢化钠(60%矿物油中, 0.80 mmol), 室温反应 0.5 h. 然后加入 1,4-二氯丁烷(108 mg, 0.48 mmol), 反应 1 h 后, 加入四丁基碘化铵(18 mg, 0.048 mmol), 室温搅拌 2 h. 加入适量饱和食盐水, 用二氯甲烷萃取 3 次, 用无水硫酸镁干燥, 旋干溶剂, 过硅胶柱, 得到淡黄色固体, 产率为 32%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.61~1.80 (m, 4H), 3.27 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.69 (t, $J=5.5$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J=7.6$ Hz, 13H), 7.17 (t, $J=6.3$ Hz, 7H), 7.23 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=7.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 27.1, 29.5, 44.9, 62.1, 94.7, 125.5, 126.9, 126.9, 127.3, 127.7, 128.2, 128.4, 129.2, 130.0, 134.1, 135.7, 139.9, 144.3, 145.4; MS m/z (%): 552 (M^+ , 100), 553 (43), 554 (32). Anal. calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{ClO}$: C 84.68, H 6.01; found C 84.59, H 5.99.

5-甲基-1,2,3,4,5-五苯基环戊二烯(**6**): 氮气保护下, 用干燥的四氢呋喃溶解化合物 **3a** (160 mg, 0.36 mmol), 0 °C 下缓慢滴加 $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正丁基锂正己烷溶液(0.25 mL, 0.40 mmol), 室温下搅拌下 1 h. 0 °C 下滴加碘甲烷 (27 μL , 0.43 mmol), 搅拌 2 h. 用饱和硫代硫酸钠淬灭反应, 二氯甲烷萃取 3 次, 用无水硫酸镁干燥有机相, 旋干溶剂, 过硅胶柱, 得到白色粉末固体, 产率为 90%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.68 (s, 3H), 6.75 (t, 4H), 6.76~7.03 (m, 16H), 7.18~7.34 (m, 5H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 18.9, 63.3, 126.5, 126.6, 126.7, 127.6,

127.7, 128.6, 129.9, 130.3, 136.0, 136.3, 139.8, 142.3, 153; MS m/z (%): 460 (M^+ , 100), 461 (39), 462 (7). Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{28}$: C 93.87, H 6.13; found C 93.59, H 6.12.

辅助材料(Supporting Information) 所有目标化合物的紫外荧光谱图、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 图谱及单晶解析数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Luo, J.-D.; Xie, Z.-L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.-Y.; Qiu, C.-F.; Kwok, H.-S.; Zhan, X.-W.; Liu, Y.-Q.; Zhu, D.-B.; Tang, B.-Z. *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740.
- [2] Mao, W.-G.; Chen, K.; Ouyang, M.; Sun, J.-W.; Zhou, Y.-B.; Wang, Y.-S.; Song, Q.-B.; Zhang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 161 (in Chinese). (毛文纲, 陈康, 欧阳密, 孙璟玮, 周永兵, 王永胜, 宋庆宝, 张诚, *有机化学*, **2014**, 34, 161.)
- [3] Guan, C.-F.; Qian, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 537 (in Chinese). (管成飞, 钱鹰, *有机化学*, **2014**, 34, 537.)
- [4] Birks, J. B. *Rep. Prog. Phys.* **1975**, 38, 903.
- [5] Hong, Y.-N.; Lam, J. W. Y.; Tang, B.-Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361.
- [6] Mei, J.; Hong, Y.-N.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.-J.; Tang, Y.-H.; Tang, B.-Z. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429.
- [7] (a) Zhao, Z.-J.; Chan, C. Y. K.; Chen, S.-M.; Deng, C.-M.; Lam, J. W. Y.; Jim, C. K. W.; Hong, Y.-N.; Lu, P.; Chang, Z.-F.; Chen, X.-P.; Lu, P.; Kwok, H.-S.; Qiu, H.-Y.; Tang, B.-Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4527.
(b) Huang, J.; Yang, X.; Wang, J.-Y.; Zhong, C.; Wang, L.; Qin, J.-G.; Li, Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2478.
- [8] (a) Mei, J.; Tong, J.-Q.; Wang, J.; Qin, A.-J.; Sun, J.-Z.; Tang, B.-Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 17063.
(b) Mei, J.; Wang, Y.-J.; Tong, J.-Q.; Wang, J.; Qin, A.-J.; Sun, J.-Z.; Tang, B.-Z. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 612.
(c) Anariba, F.; Chng, L. L.; Abdullah, N. S.; Tay, F. E. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 19303.
(d) Yu, Y.; Feng, C.; Hong, Y.-N.; Liu, J.-Z.; Chen, S.-J.; Ng, K. M.; Luo, K.-Q.; Tang, B.-Z. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3298.
- [9] Li, H.-Y.; Zhang, X.-Q.; Zhang, X.-Y.; Yang, B.; Wei, Y. *Colloids Surf., B* **2014**, 121, 347.
- [10] Chen, X.-J.; Shen, X.-Y.; Guan, E.-J.; Liu, Y.; Qin, A.-J.; Sun, J.-Z.; Tang, B.-Z. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1503.
- [11] (a) Franklin, A.; Chng, L.-L.; Nur, S. A.; Francis, T. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 19303.
(b) Tong, H.; Hong, Y.; Dong, Y.; Haeussler, M.; Li, Z.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Tang, B.-Z. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 11817.
- [12] Chen, L.; Jiang, Y.-B.; Nie, H.; Lu, P.; Sung, H.-H. Y.; Williams, I. D.; Kwok, H.-S.; Huang, F.; Qin, A.-J.; Zhao, Z.-J.; Tang, B.-Z. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3621.
- [13] (a) Wang, M.; Zhang, D.-Q.; Zhang, G.-X.; Zhu, D.-B. *Chem. Commun.* **2008**, 37, 4469.
(b) Huang, J.; Wang, M.; Zhou, Y.-Y.; Weng, X.-C.; Shuai, L.; Zhou, X.; Zhang, D.-Q. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 7743.
(c) Liu, Z.-T.; Xue, W.-X.; Cai, Z.-X.; Zhang, G.-X.; Zhang, D.-Q. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14487.

- [14] Tang, B.-Z.; Zhan, X.-W.; Yu, G.; Lee, P. P. S.; Liu, Y.-Q.; Zhu, D.-B. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974.
- [15] Yu, G.; Yin, S.-W.; Liu, Y.-Q.; Chen, J.-S.; Xu, X.-J.; Sun, X.-B.; Ma, D.-G.; Zhan, X.-W.; Peng, Q.; Shuai, Z.-G.; Tang, B.-Z.; Zhu, D.-B.; Fang, W.-H.; Luo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6335.
- [16] (a) Zhang, X.-D.; Ye, J.-W.; Xu, L.-F.; Yang, L.-J.; Deng, D.; Ning, G.-L. *J. Lumin.* **2013**, *139*, 28.
(b) Gu, X.-G.; Yao, J.-J.; Zhang, G.-X.; Yan, Y.-L.; Zhang, C.; Peng, Q.; Liao, Q.; Wu, Y.-S.; Xu, Z.-Z.; Zhao, Y.-S.; Fu, H.-B.; Zhang, D.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4862.
(c) Wu, Y.-T.; Kuo, M.-Y.; Chang, Y.-T.; Shin, C.-C.; Wu, T.-C.; Tai, C.-C.; Cheng, T.-H.; Liu, W.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9891.
(d) Chen, Z.; Zhang, J.; Song, M.; Yin, J.; Yu, G.-A.; Liu, S.-H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 326.
- [17] Anariba, F.; Chng, L. L.; Abdullah, N. S.; Tay, F. E. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19303.
- [18] Dyker, G.; Heiermann, J.; Miura, M.; Inoh, J. I.; Pivsa-Art, S.; Satoh, T.; Nomura, M. *Chem.-Eur. J.* **2000**, *18*, 3426.
- [19] Kanthak, M.; Muth, E.; Dyker, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *31*, 6084.
- [20] (a) Feng, X.-A.; Tong, B.; Shen, J.-B.; Shi, J.-B.; Han, T.-Y.; Chen, L.; Zhi, J.-G.; Lu, P.; Ma, Y.-G.; Dong, Y.-P. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16731.
(b) Ouyang, M.; Yu, C.-H.; Zhang, Y.-J.; Hu, B.; Lu, X.-J.; Sun, J.-W.; Zhang, C. *Acta. Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2944 (in Chinese).
(欧阳密, 俞春辉, 张玉建, 胡彬, 吕晓静, 孙璟玮, 张诚, 物理化学学报, **2012**, *28*, 2944.)
(c) Tang, H.-Y.; Zeng, Y.; Li, Y.-Y.; Chen, J.-P.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2241 (in Chinese).
(唐海云, 曾毅, 李迎迎, 陈金平, 李娜, 化学学报, **2011**, *6*, 2241.)
- [21] Yan, D.-P.; Yang, H.-J.; Meng, Q.-Y.; Lin, H.-Y.; Wei, M. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 587.
- [22] Chi, Z.-G.; Zhang, X.-Q.; Xu, B.-J.; Zhou, X.; Ma, C. P.; Zhang, Y.; Liu, S.-W.; Xu, J.-R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3878.
- [23] Dong, Y.-J.; Xu, B.; Zhang, J.-B.; Tan, X.; Wang, L.-J.; Chen, J.-L.; Lv, H.-G.; Wen, S.-P.; Li, B.; Ye, L.; Zou, B.; Tian, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10782.
- [24] Cai, R.-R.; Huang, M.-M.; Cui, X.-L.; Zhang, J.-Y.; Du, C.-X.; Wu, Y.-S.; Wu, Y. *J. RSC Adv.* **2013**, *3*, 13140.
- [25] Chen, X.-P.; Li, X.-H.; Wang, N.-N.; Jin, J.-S.; Lu, P.; Wang, Y.-G. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4380.

(Li, L.; Fan, Y.)