芘-环八四噻吩衍生物的合成与发光现象研究

杨玉杰^a 徐莉^{*,a} 王华^{*,b}^(a) 河南大学化学化工学院 河南开封 475004^(b) 河南大学纳米材料工程研究中心 河南开封 475004

摘要 环八四噻吩(COTH)是一类新发现的具有聚集诱导发光(AIE)特性的“马鞍型”分子. 将发光基团芘引入到 COTH 分子骨架, 设计合成了三种芘-环八四噻吩化合物, 即单芘基环八四噻吩(Py-COTH)、四芘基环八四噻吩(4Py-COTH)以及四(三(三甲硅基)环八四噻吩基)芘(12TMS-4COTH-Py). 考察了它们的吸收光谱、溶液态与冻结态(77 K)下的荧光光谱以及聚集诱导发光(AIE)行为. 研究发现 COTH 分子骨架上芘基数量的增加对分子的共轭效应影响较小, 但其单分子与聚集态的发光行为显著增强且发光峰位红移; 而芘基骨架上 COTH 基团数量的增加, 增加了分子的共轭效应, 造成了吸收光谱与荧光发射光谱峰位的大范围红移. 这些光物理现象与分子结构存在着显著的构效关系.

关键词 环八四噻吩; 芘; 衍生物合成; 吸收光谱; 荧光光谱; 聚集诱导发光; 构效关系

Synthesis of Pyrene-Cyclooctatetrathiophene Derivatives and Their Behaviors of Photoluminescence

Yang, Yujie^a Xu, Li^{*,a} Wang, Hua^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004^(b) Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng, Henan 475004

Abstract Cyclooctatetrathiophene (COTH) is a saddle-typed molecule with the interesting property of aggregation induced emission (AIE) discovered recently. In this paper, pyrene was introduced to the framework of COTH as a luminescent group. Three pyrene-COTH derivatives, mono-pyrene substituted COTH (Py-COTH), tetra-pyrene substituted COTH (4Py-COTH) and tetra(tri(trimethylsilyl)cyclooctatetrathiophenyl)pyrene (12TMS-4COTH-Py) were designed and synthesized. Their absorption spectra, fluorescence emission behaviors in solution, rigid state (77 K) and the aggregation state were explored. On the one hand, with increasing pyrene group to the framework of COTH, the molecular conjugation of pyrene-COTH derivatives, Py-COTH and 4Py-COTH changed slightly, but their emission intensity increased heavily with large red shift in both dilute solution and aggregation state. On the other hand, with the increase of COTH group to the framework of pyrene, the molecular conjugation of pyrene-COTH derivatives, Py-COTH and 12TMS-4COTH-Py changed significantly, and their emission intensity increased remarkably with large red shift in dilute solution. The relationship between the photophysical property and molecular structure is remarkably exhibited in our case.

Keywords cyclooctatetrathiophene; pyrene; synthesis of derivative; absorption spectrum; fluorescence spectrum; aggregation induced emission; structure-activity relationship

环八四噻吩是一类具有马鞍型分子构型、分子内核为环辛四烯结构的环状四噻吩化合物. 自 1974 年 Kauffmann^[1]首次报道以来, 有关环八四噻吩的研究工作逐步形成了人们的研究热点^[2]. 主要包括 Marsella 报道了以环八四噻吩为构筑模块的小分子、聚合物的合成与分子肌肉特性研究^[3]; 笔者报道了环八四噻吩同分异构体^[4]、基于环八四噻吩单元的全噻吩树枝状化合物^[5]

与双螺旋体化合物^[6]的构筑与分子单晶结构研究. 近期又出现了环八四噻吩在超分子化学^[7]、有机太阳能电池^[8]以及聚集诱导发光(AIE)^[9,10]等领域的研究报道.

唐本忠等^[10]近日报道了环八四噻吩的基于分子内振动受阻(RIV)机制的聚集诱导发光(AIE)现象. 然而其 AIE 的发光效率很低, 笔者考虑到芳基的引入可能会增强芳基环八四噻吩的发光能力, 特别是芘基具有优异的

* Corresponding authors. E-mail: xuli@henu.edu.cn; hwang@henu.edu.cn

Received December 11, 2019; revised February 29, 2020; published online March 6, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21672053, 21672054).

国家自然科学基金(Nos. 21672053, 21672053)、河南省有机功能材料创新团队(No. C20150011)资助项目.

发光能力与稳定性, 常作为荧光探针用于光物理领域的研究. 基于这方面的考虑, 为此本文设计合成了三种分子结构特色显著的苊-环八四噻吩化合物, 即单苊基环八四噻吩(Py-COTh)、四苊基环八四噻吩(4Py-COTh)以及四(三(三甲硅基)-环八四噻吩基)苊(12TMS-4COTh-Py). 通过考察这三种化合物的光物理行为, 特别是荧光与 AIE 行为, 研究它们的分子结构的差异对光物理行为的影响, 得到了一些有趣的光物理现象并明确了相应的构效关系.

1 结果与讨论

1 化合物的合成

目标化合物的合成路线如图 1 所示, 以笔者课题组报道过的化合物 4TMS-COTh^[11]为中间体, 用稀释的三氟乙酸选择性地脱去 4TMS-COTh 分子中的一个三甲硅基(TMS)基团制备 3TMS-COTh^[4]. 3TMS-COTh 是个重要的中间体, 一方面用二异丙基氨基锂(LDA)夺其噻吩环上 α -位质子产生碳负离子, 再用 $C_2Cl_4Br_2$ 对所形成的碳负离子进行淬灭溴代, 合成 Br-3TMS-COTh^[12]. 其后与苊基硼酸通过 Suzuki 偶联反应合成 Py-3TMS-COTh, 最后经三氟乙酸脱去 TMS 基团, 得到目标化合物 Py-COTh. 另一方面, 通过 *n*-BuLi 夺 3TMS-COTh 噻吩环上 α -位质子, 所形成的碳负离子与 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷反应制备环八四噻吩的硼酸酯(B-3TMS-COTh)^[7a], 其后与 1,3,6,8-四溴苊通过 Suzuki 偶联反应合成目标化合物 12TMS-4COTh-Py. 化合物 4TMS-COTh 通过 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)在乙酸中直接四溴代, 四溴代化合物 4Br-COTh^[5]与 1-苊硼酸通过 Suzuki 偶联反应获得目标化合物 4Py-COTh.

图 1 化合物 Py-COTh、4Py-COTh 与 12TMS-4COTh-Py 在四氢呋喃中的吸收光谱($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L)

Figure 1 UV-vis absorption spectra of Py-COTh, 4Py-COTh and 12TMS-4COTh-Py in tetrahydrofuran (THF) ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L)

以上三个目标化合物均通过了核磁、红外以及高分辨质谱的鉴定确认了它们的分子结构.

1.2 化合物的光谱性质

1.2.1 吸收光谱

图 1 给出了三个目标化合物的紫外可见吸收光谱, 包含 280~300 nm 的环八四噻吩(COTh)骨架的吸收^[5]与 320~420 nm 范围的苊基与相连噻吩环之间的共轭吸收; 与 Py-COTh 在 357 nm 处的吸收峰相比, 苊基数量的增加, 造成了 4Py-COTh 的长波长吸收峰的强度大大增加, 但其峰位(363 nm)只红移了 6 nm, 说明多个苊基的引入对整个分子的共轭效应的贡献有限不大. 4Py-COTh 的长波吸收峰强度相当于四个 Py-COTh 的长波吸收峰强度的加和, 这一现象是由环八四噻吩结构单元自身的交叉共轭的特点决定的^[5]. 然而 12TMS-4COTh-Py 表现出非常显著的吸收峰位的红移, 最大吸收峰在 458 nm 处, 与 Py-COTh 在 357 nm 处的吸收峰相比红移了 101 nm, 说明作为给电子基团的四个环八四噻吩单元与中心苊单元存在较好的共轭, 拓展了以平面苊为中心的分子整体的共轭效应, 从而造成吸收峰位的大范围红移.

1.2.2 荧光光谱

图 2 给出了化合物 Py-COTh、4Py-COTh 与 12TMS-4COTh-Py 在四氢呋喃中于室温(图 2a)和 77 K(图 2b)条件下的荧光光谱. 从室温荧光可以看出, Py-COTh 在 400~480 nm 范围发比较微弱的荧光; 4Py-COTh 除了短波长的荧光发射外, 还在长波长范围有较强的发光, 峰位在 573 nm. 其发光寿命为 1.34 ns, 说明该发光是荧光, 而不是磷光. 由于 4Py-COTh 分子结构中存在四个苊基, 而苊基又是平面性很好的基团, 与相连的噻吩环之间呈近平面构象^[5]. 这就造成了一方面分子自身的共轭性较好, 另一方面激发态下可能形成分子间的类似激基缔合物的相互作用, 从而产生长波长的发射. 12TMS-4COTh-Py 的发光峰位在 523 nm, 尽管从吸收光谱中可以看出, 该分子具有最强的分子内的共轭效应, 但由于 COTh 单元的非平面性, 与苊基相连的四个 COTh 单元各自又有三个 TMS 大位阻基团, 造成该分子在激发态下分子间无法存在近距离的相互作用, 与 4Py-COTh 分子的发光行为相比, 12TMS-4COTh-COTh 表现短波长的荧光发射峰, 表现出单分子自身发光特征. 与 COTh 的发光能力(荧光量子产率 0.4%)相比^[10], Py-COTh、4Py-COTh 与 12TMS-4COTh-Py 在四氢呋喃中的荧光量子产率分别为 0.8%、1.8%与 10.0% (表 1), 说明苊基的引入的确增强了分子的整体发光能力.

冻结态是研究单分子发光行为的理想状态, 因为在

图式 1 芘-环八四噻吩衍生物的合成路线
Scheme 1 Synthetic route to pyrene-COTh derivatives

表 1 化合物 Py-COTh、4Py-COTh、12TMS-4COTh-Py 的光谱数据^a

Table 1 Spectroscopic data for Py-COTh, 4Py-COTh and 12TMS-4COTh-Py

Compd.	λ_{ab}/nm	PL RT λ_{em}/nm	QY*/% τ/ns	PL 77K λ_{em}/nm	AIE λ_{em}/nm
COTh-Py	357	432	0.8 1.75	488	515
4Py-COTh	363	573	1.8 1.34	498	542
12TMS-4COTh-Py	458	523	10.0 0.89	504	520

^aRelative fluorescence quantum yield (QY) determined by quinine sulfate (in 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄) as a reference (QY = 0.55)^[13].

冻结态下, 分子间的运动、分子内的振动以及溶剂分子的动态溶剂化作用均消失, 多种非辐射失活途径被遏制, 分子的发光强度通常将大幅度增加, 并伴随着发光峰位的蓝移. 图 2b 图给出了 77 K 条件下化合物的荧光光谱. 不同于室温荧光行为, 三者除了出现较弱的短波长的本征态发光外, 在 450~570 nm 范围内均出现了长波长的荧光发射. 其中, Py-COTh 分子发射了峰位位于

488 nm 的分子共轭体系的发光. 由于失去分子间的相互作用、溶剂化作用, 特别是环八四噻吩骨架构型翻转过程的冻结限制了分子动态共轭效应的形成, 4Py-COTh 分子自身的发光峰位大范围蓝移至 498 nm. 而分子共轭效应最好的 12TMS-4COTh-Py 分子发光峰位蓝移至 504 nm, 发射光谱展示出一定的精细结构(534 nm 处出现肩峰). 三者的发光峰位(表 1)与它们的分子自身的共轭程度相一致.

1.2.3 AIE 荧光光谱

我们考察了 Py-COTh、4Py-COTh 与 12TMS-4COTh-Py 在四氢呋喃-水二元体系中的 AIE 性质, 发现 Py-COTh 与 4Py-COTh 表现出显著的 AIE 特性, 而 12TMS-4COTh-Py 没有展示出明显的 AIE 现象. Py-COTh 与 4Py-COTh 分子尺寸不同, 当水的体积分数大于 70% 时, 由于疏水作用造成分子聚集^[14], Py-COTh 在 515 nm 处表现出显著的 AIE 发光特性; 当体

图2 化合物 Py-COTh、4Py-COTh 与 12TMS-4COTh-Py 在四氢呋喃中于室温(a)和 77 K (b) 强度归一化后的荧光光谱 ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L)

Figure 2 Photoluminescence (PL) spectra of Py-COTh, 4Py-COTh and 12TMS-4COTh-Py in THF at room temperature (a) and 77 K (b) normalized spectra ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm)

积分分数为 90% 时, AIE 的发光强度最大(图 3). 分子尺寸较大的 4Py-COTh 分子具有更强的疏水作用. 体积分数为 40% 时, 就出现 AIE 发光现象, 发光峰位为 542 nm. 当体积分数为 70% 时, AIE 的发光强度就达到最大值(图 4).

Py-COTh 与 4Py-COTh 表现出的 AIE 现象与分子间的紧密聚集密切相关. 由于平面性非常好的茚基团的存在, 分子间聚集时茚基团之间的 $\pi-\pi$ 相互作用可以加强分子间的紧密聚集, 同时环八四噻吩之间也存在着显著的 S-S, S- π 以及 $\pi-\pi$ 相互作用^[5,7a,10], 聚集体的发光峰位大幅度红移. 与两个茚基之间形成的激基缔合物的发射峰在 480 nm 相比^[15], 515 nm 的 AIE 发光峰位显示了激发态下分子聚集对激发态能量的分散. 拥有四个茚基的 4Py-COTh 在分子聚集时, 分子间的相互作用更强, 其 AIE 发光强度增加, 发光峰位由溶液态的 573 nm 蓝移至聚集态的 542 nm. 可能与溶剂化作用的大幅消

图3 (A) Py-COTh 在 THF/水混合溶剂中的荧光光谱($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm)和(B) 515 nm 处发光强度与水的体积分数之间的关系图(365 nm)

Figure 3 (A) PL spectra of Py-COTh in THF/water mixtures with different water fractions ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm), and (B) the changes of PL peak intensities at 515 nm versus the water fraction in the THF/water mixtures

Inset: Fluorescence photographs under the illumination of a UV lamp (365 nm)

退以及形成 H-聚集体有关^[16].

而 12TMS-4COTh-Py 分子由于其四周为 4 个非平面的“马鞍型”环八四噻吩以及 12 个大位阻的 TMS 基团, 不利于分子间的紧密聚集. 因此在不良溶剂中, 12TMS-4COTh-Py 分子没有出现显著的分子聚集体的发光现象(图 5)以及发射峰的红移或蓝移现象, 仅表现出单分子自身的发光行为. 说明在不良溶剂中的分子疏水作用下, 12TMS-4COTh-Py 分子无法形成有效的分子间紧密聚集.

从以上实验可以看出, Py-COTh、4Py-COTh 与 12TMS-4COTh-Py 在不良溶剂中的发光行为与它们的分子结构存在显著的构效关系.

2 结论

环八四噻吩(COTh)是一类新型的基于分子振动受

图 4 (A) 4Py-COTh 在 THF/水混合溶剂中的荧光光谱($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm)和(B) 542 nm 处发光强度与水的体积分数之间的关系图

Figure 4 (A) PL spectra of 4Py-COTh in THF/water mixtures with different water fractions ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm), and the changes of PL peak intensities at 542 nm versus the water fraction in the THF/water mixtures

Inset: Fluorescence photographs under the illumination of a UV lamp (365 nm)

阻(RIV)机制的聚集诱导发光(AIE)新结构分子. 基于发光增强的考虑, 本文通过合成设计, 制备了三种分子结构新颖、富有功能的苊-环八四噻吩化合物, 即 **Py-COTh**、**4Py-COTh** 和 **12TMS-4COTh-Py**. 通过考察它们的吸收光谱、室温与冻结态下的荧光光谱以及 AIE 发光行为, 研究发现苊基的引入的确可以显著增强分子整体的发光能力. 一方面, **COTh** 分子骨架上苊基数量的增加对分子的共轭效应影响较小. 如 **Py-COTh** 与 **4Py-COTh** 相比, 吸收峰位红移不大, 但发光行为强度随苊基数量增加而增强, 且发光峰位显著红移, 其中 AIE 发光能力大幅增强, 表现出显著的芳基取代基效应与疏水效应. 另一方面, 苊基骨架上 **COTh** 基团数量的增加可以对分子的共轭效应影响较大. 如 **Py-COTh** 与 **12TMS-4COTh-Py** 相比, 后者的吸收光谱大范围红移, 发光行为随 **COTh** 基团数量增加而显著红移, 表现出显著的

图 5 (A) 12TMS-4COTh-Py 在 THF/水混合溶剂中的荧光光谱($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm)和(B) 520 nm 处发光强度与水的体积分数之间的关系图

Figure 5 (A) PL spectra of 12TMS-4COTh-Py in THF/water mixtures with different water fractions ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm), and (B) the changes of PL peak intensities at 520 nm versus the water fraction in the THF/water mixtures

Inset: Fluorescence photographs under the illumination of a UV lamp (365 nm).

取代基的共轭效应. 分子间聚集能力较差的 **12TMS-4COTh-Py** 则不能表现出显著的 AIE 发光现象. 这些分子结构与发光现象之间显著构效关系的揭示, 将拓展基于环八四噻吩这类新型 AIE 分子材料结构的多样性, 为人们设计新型发光材料提供理论基础与应用素材.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱仪(AVANCE 400 MHz, Bruker), 高分辨质谱仪(Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL), 稳态-瞬态荧光光谱仪(JY HORIBA FluoroLog-3)或上海棱光 F97, 红外光谱仪(VERTEX 70, Bruker), 紫外可见分光光度计(UV-1900, Shimadzu), X 射线单晶衍射仪(Apex II,

Bruker-AXS, Bruker), 显微熔点测定仪(TX4-100).

实验试剂 1-苾硼酸、四(三苯基膦)钯、1,3,6,8-四溴苾来自安耐吉产品. **4TMS-COTh**^[10], **3TMS-COTh**^[5], **Br-3TMS-COTh**^[12], **4Br-COTh**^[5], **B-3TMS-COTh**^[7a]按照文献方法制备.

3.2 化合物 Py-COTh、4Py-COTh 和 12TMS-4COTh-Py 的合成

3.2.1 化合物 **Py-3TMS-COTh** 的合成

将 **Br-3TMS-COTh** (120.2 mg, 0.18 mmol, 1.0 equiv.)、1-苾硼酸(55.7 mg, 0.23 mmol, 1.3 equiv.)、无水碳酸钾(62.2 mg, 0.45 mmol, 2.5 equiv.)和四(三苯基膦)钯(13.2 mg, 0.009 mmol, 0.2 equiv.)加入 50 mL Schlenk 瓶中. 氩气保护下, 加入四氢呋喃(20 mL)和无氧水(2 mL), 85 °C 油浴中反应过夜. 减压旋转反应溶剂, 二氯甲烷(10 mL×3)萃取, 蒸馏水(30 mL)洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥, 过滤、旋蒸后的粗品经品柱层析[300~400 目硅胶, 淋洗剂: *V*(石油醚): *V*(二氯甲烷)=7:1], 再用三氯甲烷-甲醇(*V*:*V*=1:3)进行重结晶, 获得黄色固体 **Py-3TMS-COTh** 117.9 mg, 产率 82.1%. m.p. 290~292 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.68 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 8.22~8.18 (m, 3H), 8.14 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.07~7.99 (m, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 0.38 (s, 9H), 0.37 (s, 9H), 0.32 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.91, 142.80, 142.76, 142.73, 138.20, 137.99, 137.87, 137.56, 137.54, 137.49, 137.07, 136.93, 136.63, 133.24, 131.56, 131.24, 131.07, 130.86, 129.21, 128.85, 128.21, 128.01, 127.43, 126.29, 125.52, 125.24, 125.22, 125.12, 124.88, 124.81, 100.08, 0.01, -0.01, -0.07; IR (KBr) *v*: 2858, 838 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₄₁H₄₁S₄Si₃ 745.1393, found 745.1393.

3.2.2 化合物 **Py-COTh** 的合成

将 **Py-3TMS-COTh** (117.9 mg, 0.16 mmol, 1.0 equiv.)放入 100 mL 圆底烧瓶中, 加入三氯甲烷(15 mL)使之完全溶解, 快速搅拌下滴加 CF₃COOH (1.0 mL, 过量), 薄层色谱跟踪反应, 反应约 0.5 h 结束. 小心加入饱和碳酸氢钠淬灭反应至弱碱性, 用二氯甲烷(20 mL×3)萃取, 无水硫酸镁干燥, 经过滤、旋蒸后的粗品经柱层析[300~400 目硅胶, 淋洗剂: *V*(石油醚): *V*(二氯甲烷)=7:1], 再用三氯甲烷-甲醇(*V*:*V*=1:4)进行沉降, 获得黄色固体 **Py-COTh** 80.5 mg, 产率 96.3%. m.p. 235~237 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.65 (d, *J*=8 Hz, 1H), 8.24~8.16 (m, 3H), 8.16~8.07 (m, 4H), 8.07~7.99 (m, 1H), 7.48~7.39 (m, 3H), 7.27 (s, 1H), 7.07 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.06~6.99 (m, 2H); ¹³C NMR

(100 MHz, CDCl₃) δ: 136.64, 131.42, 131.17, 130.48, 130.08, 130.00, 128.90, 128.76, 128.15, 128.08, 127.95, 127.30, 127.23, 126.20, 125.45, 125.17, 125.07, 124.89, 124.73, 124.68; IR (KBr) *v*: 2924, 2853, 841 cm⁻¹. HRMS (EI⁺) calcd for C₃₂H₁₆S₄ 528.0135, found 528.0133.

3.2.3 化合物 **4Py-COTh** 的合成

将 **4Br-COTh** (60.0 mg, 0.093 mmol, 1.0 equiv.)、1-苾硼酸(114.4 mg, 0.465 mmol, 5.0 equiv.)、无水碳酸钾(38.4 mg, 0.279 mmol, 3 equiv.)和四(三苯基膦)钯(27.2 mg, 0.0186 mmol, 0.2 equiv.)加入 100 mL Schlenk 瓶中. 氩气保护下再加入四氢呋喃(30 mL)和无氧水(3 mL). 将 Schlenk 反应瓶在 90 °C 油浴中反应过夜. 减压旋蒸反应溶剂, 二氯甲烷(10 mL×3)萃取, 蒸馏水(30 mL)洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥, 旋蒸溶剂后得到粗品. 粗品用 *V*(石油醚): *V*(二氯甲烷)=8:1 进行索式提取, 获得橙色固体 **4Py-COTh** 86.2 mg, 产率 81.9%. m.p. > 300 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.82 (d, *J*=9.6 Hz, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.23~8.17 (m, 1H), 8.12 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 8.03 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.54 (s, 1H); IR (KBr) *v*: 3444, 3037, 839 cm⁻¹. HRMS (EI⁺) calcd for C₈₀H₄₀S₄ 1128.2013, found 1128.2034.

3.2.4 化合物 **12TMS-4COTh-Py** 的合成

将 **B-3TMS-COTh** (233.2 mg, 0.37 mmol, 4.5 equiv.)、1,3,6,8-四溴苾(40 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.)、无水碳酸钾(33.2 mg, 0.24 mmol, 3 equiv.)和四(三苯基膦)钯(23.4 mg, 0.016 mmol, 0.2 equiv.)加入 100 mL Schlenk 瓶中. 氩气保护下再加入四氢呋喃(40 mL)和无氧水(5 mL). 将 Schlenk 反应瓶在 100 °C 油浴中反应过夜. 减压旋蒸反应溶剂, 二氯甲烷(15 mL×3)萃取, 蒸馏水(30 mL)洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥, 旋蒸溶剂后得到粗品. 粗品用石油醚-二氯甲烷(*V*:*V*=1:3)进行索式提取, 获得橙色固体 **12TMS-4COTh-Py** 150.5 mg, 产率 81.5%. m.p. > 300 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.76~8.72 (m, 4H), 8.30 (s, 1H), 8.28 (t, *J*=2.4 Hz, 1H), 7.37~7.28 (m, 4H), 7.16~7.06 (m, 12H), 0.40~0.26 (m, 108H). HRMS (EI⁺) calcd for C₈₀H₄₀S₄ 2374.2960, found 2373.2866.

辅助材料(Supporting Information) **Py-COTh**, **Py-3TMS-COTh**, **4Py-COTh**, **12TMS-4COTh-Py** 的 ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS, IR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Greving, B.; Woltermann, A.; Kauffmann, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1974**, *13*, 467.

- (b) Kauffmann, T.; Greving, B.; König, J.; Mitschker, A.; Woltermann, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 713.
- [2] (a) Zhao, C.; Xu, L.; Wang, Y.; Li, C.; Wang, H. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 71.
(b) Li, L.; Zhao, C.; Wang, H. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 797.
- [3] Marsella, M. J.; Reid, R. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5982.
- [4] (a) Li, L.; Zhao, C.; Wang, H. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 797.
(b) Zhao, C.; Xu, L.; Wang, Y.; Li, C.; Wang, H. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 71.
(c) Wang, Y.; Song, J.; Xu, L.; Kan, Y.; Shi, J.; Wang, H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2255.
- [5] Wang, Y.; Gao, D.; Shi, J.; Kan, Y.; Song, J.; Li, C.; Wang, H. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 631.
- [6] Zhang, S.; Liu, X.; Li, C.; Li, L.; Song, J.; Shi, J.; Morton, M.; Rajca, S.; Rajca, A.; Wang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10002.
- [7] (a) Tian, Y.; Wang, G.; Ma, Z.; Xu, L.; Wang, H. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 15993.
(b) Takeda, T.; Ozawa, M.; Akutagawa, T. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 4784.
- [8] Lai, X.; Meng, F.; Zhang, Q.; Wang, K.; Li, G.; Wen, Y.; Ma, H.; Li, W.; Li, X.; Kyaw, A.; Wang, K.; Sun, W.; Du, M.; Guo, X.; Wang, J.; Huang, W. *Sol. RRL* **2019**, 1900011.
- [9] Zhang, W.; Xu, L.; Song, J.; Ma, Z.; Wang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1119 (in Chinese).
(张卫杰, 徐莉, 宋金生, 马志英, 王华, 有机化学, **2018**, *38*, 1119.)
- [10] Zhao, Z.; Zheng, X.; Du, L.; Xiong, Y.; He, W.; Gao, X.; Li, C.; Liu, Y.; Xu, B.; Zhang, J.; Song, F.; Yu, Y.; Zhao, X.; Cai, Y.; He, X.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Huang, X.; Phillips, D. L.; Wang, H.; Tang, B. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2952.
- [11] Wang, Y.; Wang, Z.; Zhao, D.; Wang, Z.; Cheng, Y.; Wang, H. *Synlett* **2007**, 2390.
- [12] Yang, Y.; Gu, Y.; Ma, Z.; Xu, L.; Wang, K.; Zou, B.; Wang, H. *Dye Pigm.* **2020**, in revision.
- [13] Crosby, G. A.; Demas, J. N. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- [14] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- [15] Winnik, F. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
- [16] Dong, Y.; Xu, B.; Zhang, J.; Tan, X.; Wang, L.; Chen, J.; Lv, H.; Wen, S.; Li, B.; Ye, L.; Zou, B.; Tian, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10782.

(Li, L.; Fan, Y.)