

基于异喹啉骨架结构的新型聚集诱导发光分子的设计与合成

谭佳敏^{†,a} 余雅君^{†,a} 关 猛^a 赵云辉^{*,a}
唐子龙^b 周智华^a 郭 涛^{*,c}

(^a 湖南科技大学化学化工学院 精细聚合物可控制备及功能应用湖南省重点实验室 湖南湘潭 411201)

(^b 湖南科技大学理论有机化学与功能分子教育部重点实验室 湖南湘潭 411201)

(^c 河南工业大学化学化工学院 郑州 450001)

摘要 聚集诱导发光(AIE)分子因其优异的光谱性能已广泛应用于化学、生物传感器、细胞成像和有机发光二极管(OLED)等研究领域. 发现异喹啉并苯并噁嗪分子在高比例水/乙腈混合溶液中有着良好的荧光发射, 呈现明显的 AIE 现象. 在此基础上, 继续设计、合成了一类融合四苯乙烯和异喹啉结构单元的新型 AIE 分子, 研究发现该类分子亦具有良好的 AIE 现象. 通过密度泛函理论(DFT)计算证实了两个结构单元的拼接有效地降低了前线轨道的能隙, 有助于制备发射波长更长的荧光分子. 该研究首次发现并制备了基于异喹啉结构的 AIE 分子, 丰富了 AIE 家族成员.

关键词 异喹啉; 聚集诱导发光; 荧光; 合成

Design and Synthesis of Novel Aggregation-Induced Luminescence Molecules Based on Isoquinoline

Tan, Jiamin^{†,a} Yu, Yajun^{†,a} Guan, Meng^a Zhao, Yunhui^{*,a}
Tang, Zilong^b Zhou, Zhihua^a Guo, Tao^{*,c}

(^a Hunan Provincial Key Laboratory of Controllable Preparation and Functional Application of Fine Polymers, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

(^b Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecular, Ministry of Education, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

(^c School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001)

Abstract Aggregation induced emission (AIE) molecules have been widely used in chemistry, biosensor, cell imaging and organic light-emitting diode (OLED) due to their excellent spectral properties. It was found for the first time that isoquinoline benzoxazine molecules exhibited good fluorescent emission in a high proportion of water/acetonitrile mixed solution, showing an obvious AIE phenomenon. On this basis, a novel type of AIE molecules fused with tetraphenylene and isoquinoline structural units were designed and synthesized. They were found exhibiting an excellent AIE phenomenon. It was confirmed by density functional theory (DFT) calculations that the splicing of the two structural units effectively reduced the energy gap of the frontier orbitals, which was helpful for the preparation of fluorescent molecules with longer emission wavelengths. In this study, AIE molecules based on the isoquinoline structure were discovered and prepared, which enriched the members of the AIE family. The AIE molecules based on the isoquinoline structure were first discovered and prepared in this study, which enriched the members of the AIE family.

Keywords isoquinoline; aggregation-induced emission; fluorescence; synthesis

荧光成像的效果在很大程度上取决于荧光材料的性质. 传统的荧光材料易发生聚集导致猝灭现象(ACQ),

在高浓度或聚合状态下的荧光强度弱于溶液中的荧光强度. 此外, 在图像的视觉跟踪过程中, 传统荧光材料

* Corresponding authors. E-mail: zhao_yunhui@163.com; taoguo@haut.edu.cn

Received April 15, 2022; revised June 18, 2022; published online July 13, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21877034), the Natural Science Foundation of Hunan Provincial (No. 2020JJ4028), the Postgraduate Scientific Research Innovation Project of Hunan Province (No. CX20201000) and the Science and Technology Foundation of Henan Province (No. 212102210202).

国家自然科学基金(No. 21877034)、湖南省自然科学基金(No. 2020JJ4028)、湖南省科技创新计划(No. 2021RC5028)和河南省科技攻关(No. 212102210202)资助项目.

的抗光漂白能力较差,背景信号较强,导致假阳性结果,不适合长期跟踪和成像.这些缺点阻碍了传统荧光染料在材料、生物医药等领域中的应用,亟需一类新的荧光分子来进行替代^[1-2].

21 世纪初,唐本忠小组^[3]观察到六苯基硅杂环戊二烯有螺旋桨式的分子构象,它在溶液中没有荧光,当聚集体形成的时候发出蓝色荧光,于是提出了聚集诱导发光(AIE)的概念.由于分子内旋转或分子内振动受限,AIE 分子在固态或高浓度的激发光照射下发出强烈的荧光,而在溶液或溶解态下不发光,正好与 ACQ 分子现象相反^[4-8].AIE 现象的发现引起了全世界化学、材料等领域科学家的研究兴趣,他们合成了各种不同的 AIE 分子,比如苯乙烯类^[9-12]、丙烯腈类^[13-14]、杂环戊二烯类^[15-16]、吡喃类^[17]、三苯胺类^[18-21]、氟硼类^[22-24]以及分子内氢键型^[25-26]等化合物.AIE 因其特殊的光学性能被广泛应用在化学、生物传感器、细胞成像和有机发光二极管(OLED)等方面^[27-31].

异喹啉生物碱是一种重要的含氮杂环化合物,不仅具有优异的生物活性,其衍生物特别是异喹啉盐,还具有非常好的荧光性能,广泛地应用于各种离子检测以及生物成像研究中^[32-34].本课题组在异喹啉衍生物的合成研究中发现^[35],异喹啉并噻吩类化合物具有非常好的聚集诱导发现象,并在此基础上,设计、合成了一类以异喹啉为母体结构并拼接四苯乙烯骨架的新型 AIE 分子,以使 AIE 家族成员更加丰富多元.

1 结果与讨论

1.1 异喹啉并苯并噻吩的 AIE 性能

异喹啉并苯并噻吩系列化合物(图 1)为本课题组前

期研究制备而成^[35],在后续开展荧光性能研究工作时,发现该体系拥有良好的 AIE 性能.选择化合物 **1h** 作为模板,探究其在不同比例水/乙腈体系中的荧光强度变化(图 2a).从图 2 可以看出,当用纯乙腈时,**1h** 发出微弱的荧光,随着水的比例增加,荧光逐渐增强.当水的含量达到 30%以上时,体系的荧光强度开始剧增;水的含量达到 99%时,体系的荧光最强.这些现象与已报道的 AIE 现象一致,说明异喹啉并苯并噻吩化合物 **1h** 具有 AIE 效应.受这一现象鼓舞,其它化合物的 AIE 效应也进行了研究.在 MeCN/H₂O (*V*:*V*=1:99)溶剂体系中,苯并噻吩系列分子均有较好的荧光发射,最大发射波长在 425~475 nm 之间.如图 2b 所示,相同浓度(10 μmol/L)下,化合物 **1c**、**1d**、**1f**、**1h** 等均有较强的荧光发射,其中 **1h** 的发射强度最高;当异喹啉并苯并噻吩部分结构相同时,取代基苯环对位为供电子基的化合物相比对位为吸电子基的化合物的最大发射波长要长,比如 **1d** ($\lambda_{em}=466$ nm)相比 **1h** ($\lambda_{em}=442$ nm),**1i** ($\lambda_{em}=474$ nm)相比 **1g** ($\lambda_{em}=450$ nm),**1i** 的最大发射波长最长,可能与其能够更好地形成 D- π -A 体系有关;而 **1j** 因为连有强吸电子硝基没有荧光发射.

1.2 新型 AIE 分子的设计、合成

上述异喹啉分子具有较好的荧光发射,而以异喹啉作为母体结构的 AIE 分子尚未有报道,以此激起我们继续对这类分子的优化设计合成研究感兴趣.如果在此骨架上再引入一些共轭结构,将会使得该类分子的荧光发射发生红移.基于苯并噻吩并异喹啉化合物的合成路线,发现 2-羟基-5-(1,2,2-三苯乙烯基)苯甲醛 **3** 与水杨醛有着类似的结构,可以作为合成异喹啉基 AIE 分子的起始原料.本研究以 4-羟基四苯乙烯化合物 **2** 为原料,先

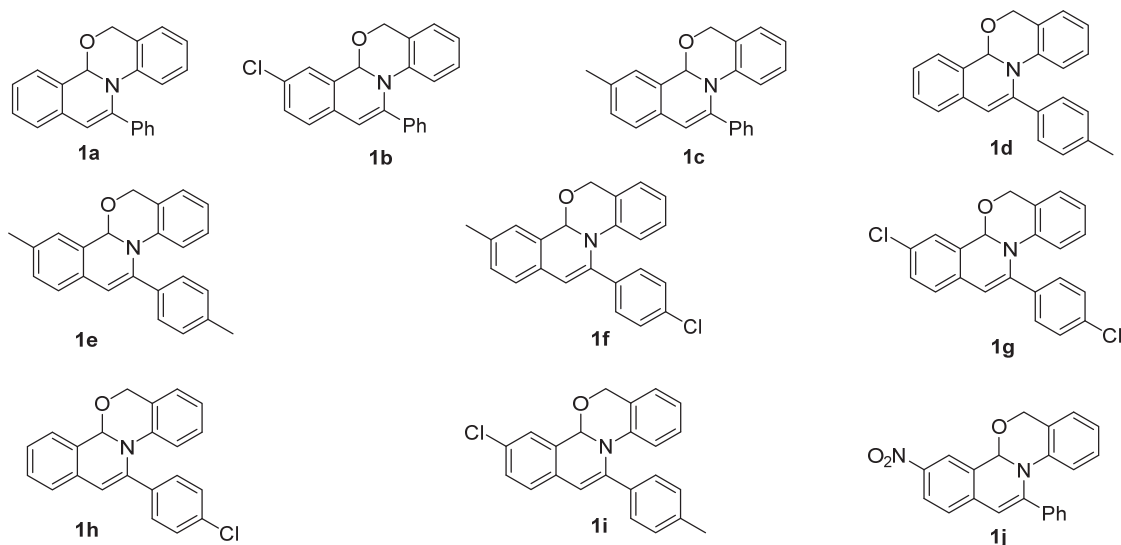


图 1 异喹啉并苯并噻吩化合物.

Figure 1 Isoquinoline benzoxazine compound

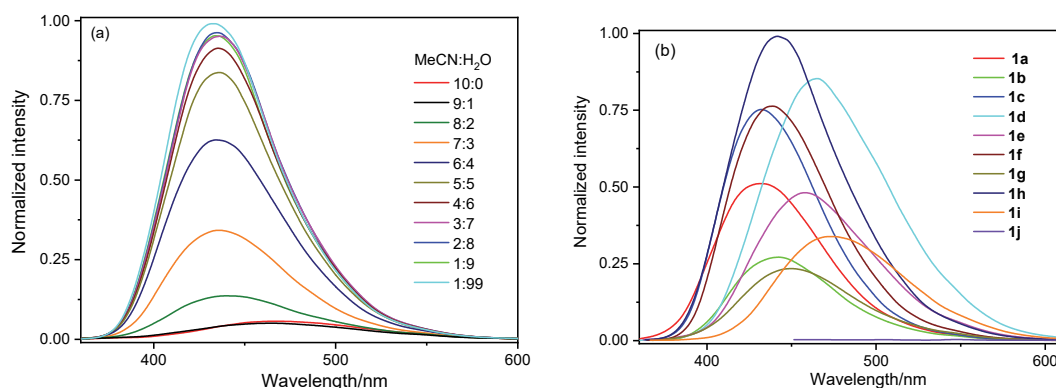


图2 (a) 化合物 **1h** (10 $\mu\text{mol/L}$) 在 0~99% 水含量的溶剂体系中的荧光强度变化; (b) 化合物 **1a**~**1j** (10 $\mu\text{mol/L}$) 在 MeCN/H₂O ($V:V=1:99$) 溶剂体系中的荧光强度 ($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$)

Figure 2 (a) Fluorescence intensity of the compound **1h** (10 $\mu\text{mol/L}$) in the solvent system with 0~99% water content; (b) the fluorescence intensity of compounds **1a**~**1j** (10 $\mu\text{mol/L}$) in MeCN/H₂O ($V:V=1:99$) ($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$)

经过甲酰化反应得到邻羟基苯甲醛衍生物 **3**, 然后将酚羟基转变成活性的三氟磺酸酯 **4**, 再经 Sonogashira 偶联反应制备得到邻炔基芳香醛化合物 **6**. 以化合物 **6** 为原料, 在银的催化下与邻氨基苯甲醇反应就可以一步制得新型的异喹啉基四苯乙烯型 AIE 分子 **7** (图 3). 经过条件筛选发现, 以邻炔基芳香醛化合物 **6** 和邻氨基苯甲醇为

原料, 在硝酸银催化下于乙醇中加热反应效果最好, 以中等产率制备得到了 5 个新型的 AIE 分子 (图 4).

1.3 异喹啉基四苯乙烯型 AIE 分子的荧光性能

下面将对新合成的目标产物 **7a**~**7e** 进行光谱性能研究. 选择化合物 **7e** 作为模板分子, 在不同比例水/四氢呋喃 (THF) 溶液中, 研究其荧光发射强度的变化. 由

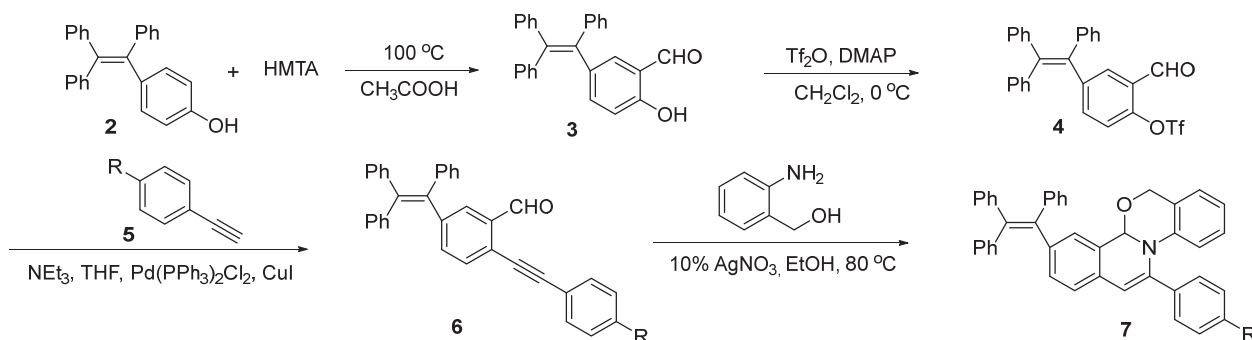


图3 异喹啉基四苯乙烯型 AIE 分子的合成路线

Figure 3 Synthetic route of isoquinoline-based tetraphenyl ethylene AIE molecules

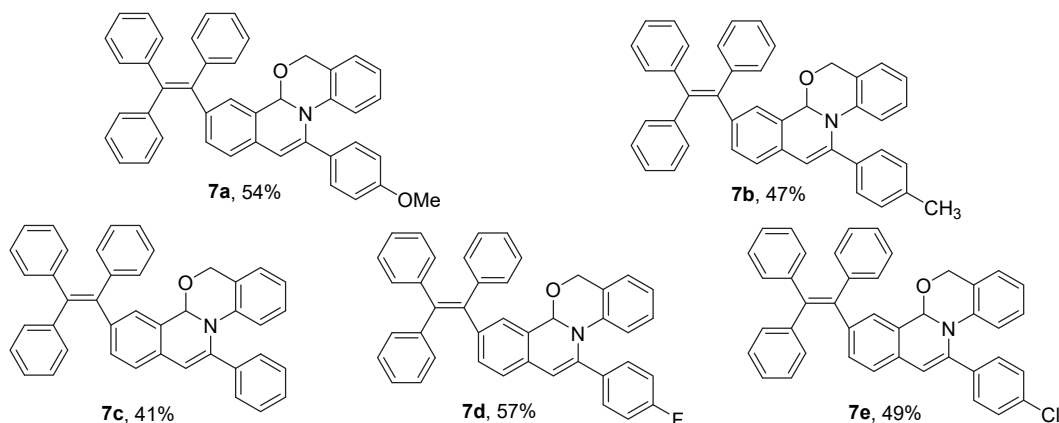


图4 异喹啉基四苯乙烯型 AIE 分子

Figure 4 Isoquinoline-based tetraphenyl ethylene AIE molecules

图 5a 可知, 荧光分子 **7e** 在水含量较少(10%~70%)的体系中呈现较弱荧光甚至没有荧光, 随着水含量的增加, 荧光强度逐渐增强; 当水含量达到 80% 时荧光有了明显的增强, 当达到 90% 时, 强度显著增加, 继续增加水含量, 达到 99% 时, 荧光发射强度最大. 该类化合物在乙腈中也具有类似的现象, 因为在 THF 中的溶解性更好, 后续研究中该类化合物的荧光测试采用水/THF 体系. 根据这一现象可以得出该类化合物具有明显的 AIE 效应.

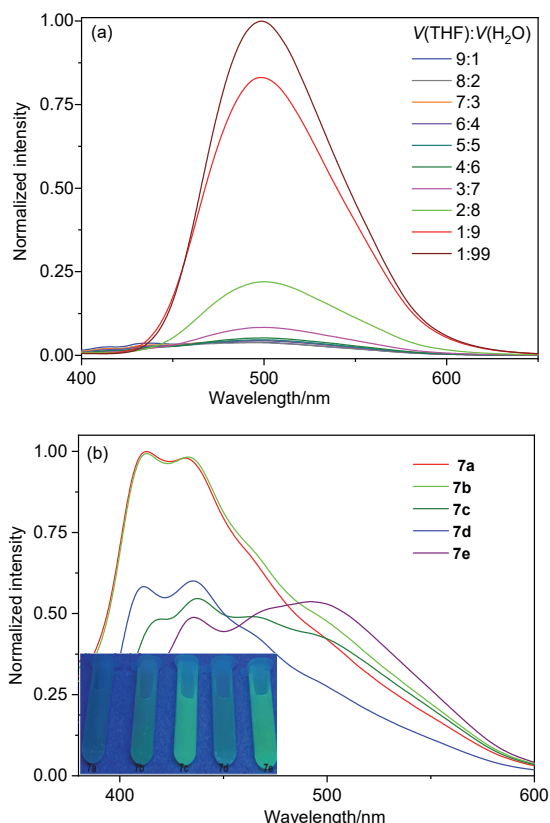


图 5 (a) 化合物 **7e** 在 10%~99% 水含量的溶剂体系中的荧光强度变化($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm); (b) 化合物 **7a**~**7e** 的荧光发射(离心管从左到右依次为 **7a**~**7e**)

Figure 5 (a) Fluorescence intensity of compound **7e** in solvents containing 10%~99% water ($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm); (b) the fluorescence emission of compounds **7a**~**7e** (the centrifugal tubes are **7a**~**7e** from left to right)

在上述研究基础上继续对其它化合物进行荧光性能研究, 使用 **7a**~**7e** 配制相同浓度(10 $\mu\text{mol/L}$)的溶液, 研究它们的荧光发射现象. 如图 5b 所示, 这些化合物均具有较好的荧光发射, 其中 **7a**~**7d** 的最大发射波长都在 400~450 nm 之间, **7c** 和 **7e** 发出非常强的蓝绿光. 有趣的是这些化合物的荧光发射均出现了双峰现象, 可能与这些化合物的双 AIE 结构单元有关, 第一个峰应该为异喹啉结构单元的发射峰, 而第二个峰为四苯乙烯结构单元的发射峰. 其中 **7e** 的发射波长达到 500 nm, 相比

1h 的最大发射波长红移了近 50 nm, 证实了增加 **1h** 的共轭结构可以得到发射波长更长的 AIE 分子的猜想. 下面也将通过高斯计算从分子轨道能级来解释这一现象.

1.4 两类 AIE 分子的荧光性能与机理分析

同类型荧光分子的共轭结构越大, 前线轨道能级差越小, 辐射的光子频率就越小, 则波长越大. 为了更深入的研究这两类 AIE 分子的荧光性能, 通过密度泛函理论(DFT)计算成功优化了探针 **1h** 和 **7e** 的结构. 由图 6a 可知, 化合物 **1h** 的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的能差为 3.81 eV, 化合物 **7e** 的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的能差为 3.45 eV. 在异喹啉骨架拼接上三苯乙烯基结构, 使得 HOMO 与 LUMO 之间的能差相比降低 0.36 eV. 图 6b 的荧光发射情况也证实了这一结果, 在激光照射下, **1h** 发射蓝光, 而 **7e** 发射蓝绿光.

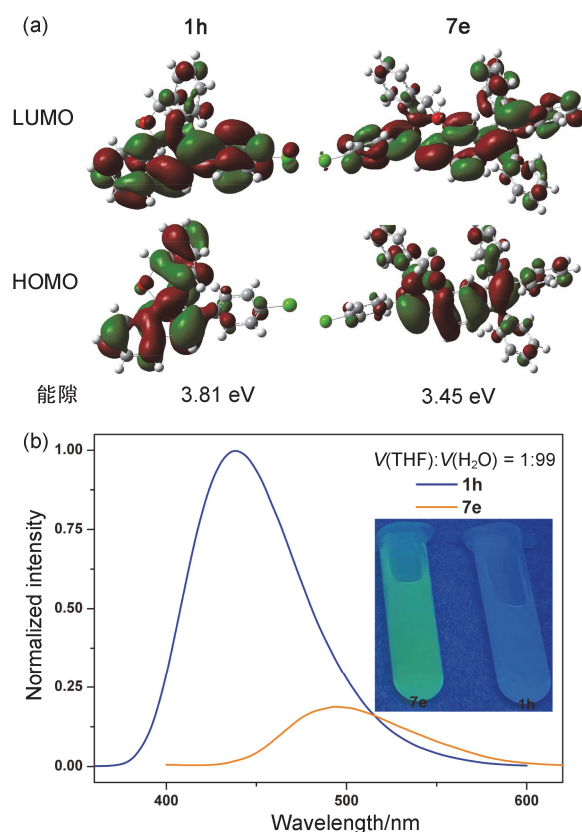


图 6 (a) **1h** 和 **7e** 的优化结构及前沿分子轨道结构; (b) **1h** 和 **7e** 的荧光发射

Figure 6 (a) HOMO-LUMO gap of **1h** (left) and **7e** (right) calculated at the B3LYP/6-31G; (b) the fluorescence emission of compounds **1h** and **7e**

为初步探究异喹啉并苯并噁嗪分子的聚集诱导发光机理, 对异喹啉并苯并咪唑化合物 **8** 的荧光性能进行了分析^[35]. 在相同浓度条件下, 化合物 **8** 在纯 THF 和在 THF/ H_2O ($V:V=1:9$) 的两种体系中, 发光强度差不多(图 7a), 只是在 THF/ H_2O 的混合溶液中最大发射波长

有蓝移现象,并未出现明显的发光增强现象,在乙腈体系中的发光现象与此相似,因此化合物 **8** 应该不属于 AIE 分子. 从图 7b 中可以刊出,异喹啉并苯并噻嗪分子 **1** 和 **7** 系列与化合物 **8** 的最大区别在于苯并噻嗪结构单元,噻嗪结构的饱和键(C—O—C 键)在理想状态下是可以自由扭转的,从而带动烯胺键的扭转,这一现象可以通过 DFT 计算模拟出来的分子结构图所证实(图 7c 左);而在聚集状态下其扭转受阻,从而出现了聚集诱导发光现象. 化合物 **8** 则由于异喹啉环与苯环通过不饱和 C=N 双键连接,整个体系都成刚性状态,属于传统的荧光分子系列,故在低浓度下其荧光受体系中水含量的变化微弱. 新合成的化合物(**7a**~**7d**)相比异喹啉并苯并噻嗪系列化合物最大荧光发射波长发生红移现象不明显,可能和四苯乙烯结构与异喹啉杂环结构没有很好形成共轭体系有关,两个亚结构平面形成了一定的夹角,模拟计算也辅助证实了这一猜想(图 7c 右).

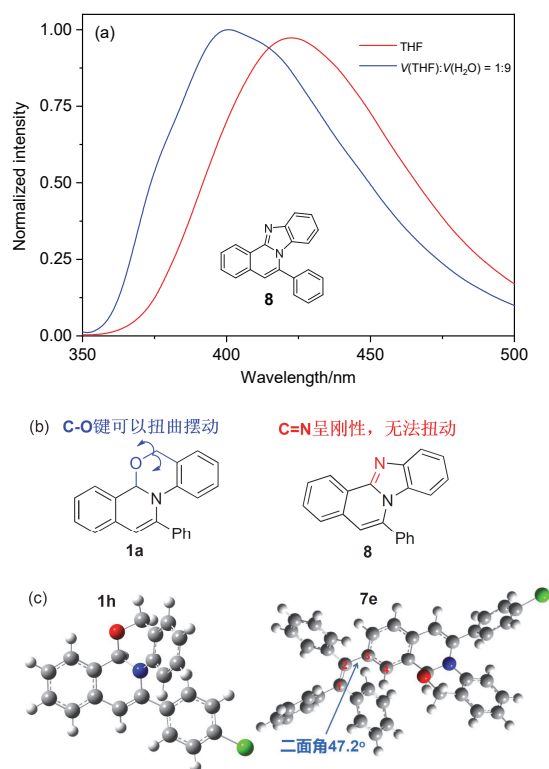


图 7 (a)异喹啉并苯并噻嗪化合物 **8** 的荧光性能; (b)分子扭转示意图; (c) **1h** 与 **7e** 的模拟分子结构

Figure 7 (a) Fluorescent properties of 6-phenylbenzo[4,5]imidazo[2,1-*a*]isoquinoline **8** ($\lambda_{\text{ex}}=360$ nm); (b) the molecular torsion diagram of compound **1a** and **8**; (c) the simulated molecular structure of **1h** 与 **7e**

2 结论

本研究发现异喹啉并苯并噻嗪分子具有良好的 AIE 现象,在此基础上,以 4-羟基四苯乙烯为原料,制备得到不同取代的邻炔基芳香醛化合物,并以此为底物合成

了一系列新型的异喹啉基四苯乙烯型分子,光谱研究表明这类分子具有良好的 AIE 效应,这是基于异喹啉骨架结构的 AIE 分子的首次报道. 该类 AIE 分子结构的进一步优化与应用研究尚在继续探索中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点用 Yanaco MP500 型显微熔点测定仪(温度未校正); 高分辨质谱在液相色谱/质谱联用仪 Xevo Q-ToF MS 上测定; IR 光谱在 Nicolet 5-DX 型 FT-IR 红外光谱仪上测定(KBr 压片); 核磁共振在 Bruker AV-II 400 MHz NMR 核磁共振仪上测定,以 TMS 为内标,氘代氯仿为溶剂. 所用药品均为市售的分析纯或化学纯,除特别说明外,未经进一步处理.

3.2 实验方法

化合物 **3** 根据文献合成^[36], 化合物 **4** 和 **6** 根据文献合成^[37-42].

3.2.1 化合物 **3** 的合成

取 0.696 g 化合物 **1** 和 0.712 g 六次甲基四胺(HMTA) 加到圆底烧瓶中, 然后加入 5~10 mL 乙酸, 在 100 °C 下搅拌反应 4~5 h, TLC 跟踪反应, 确定原料反应完后, 停止反应, 放置冷却至室温. 配制 2 mol/L 的盐酸溶液, 边搅拌边滴加到反应液中, 出现黄色沉淀, 加至固体大量析出, 溶液颜色变浅, 继续在室温下搅拌 1 h, 结束反应. 用乙酸乙酯对粗产品进行萃取, 混合有机萃取物用水洗数次, 用饱和 Na_2CO_3 溶液调至 pH=7, 萃取收集有机层, 加入适量无水 MgSO_4 干燥, 减压抽滤, 得到滤液, 浓缩旋干采用柱层析法分离(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=20:1$)即可制得黄色固体产物化合物 **2**. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.92 (s, 1H), 9.57 (s, 1H), 7.19~7.00 (m, 17H), 6.72 (d, $J=1.0$ Hz, 1H).

3.2.2 化合物 **4** 的合成

在 N_2 保护下, 将溶有 0.376 g 化合物 **3** 和 0.244 g 4-二甲氨基吡啶(DMAP)的 CH_2Cl_2 (5 mL)溶液体系置于冰浴中, 然后用移液枪量取 202 μL TiF_4 滴加到装有 CH_2Cl_2 (2 mL)的恒压滴液漏斗中, 0.5 h 内滴加完, 然后撤下冰水浴, 在室温下继续反应 4 h, 薄层色谱(TLC)跟踪反应至原料反应完, 在 0 °C 下, 加入饱和 NaHCO_3 溶液, 反应停止. 使用 CH_2Cl_2 对粗品进行萃取, 混合液依次用 1 mol/L 盐酸溶液、食盐水洗涤, 取有机层, 加入适量无水 MgSO_4 干燥, 减压抽滤, 得到滤液加入硅胶粉, 蒸干, 采用柱层析法分离(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=30:1$)制得淡黄色油状产物 **4**. 该化合物没有经过表征直接投入下一步反应.

2-((4-甲氧基苯基)乙炔基)-5-(1,2,2-三苯乙烯基)苯甲醛(**6a**): 产率 88%, 黄色固体, m.p. 172~174 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.49 (s, 1H), 7.62 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.48 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.36 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.26~7.23 (m, 1H), 7.14~7.11 (m, 9H), 7.06~7.03 (m, 6H), 6.91 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 191.8, 160.2, 136.7, 133.2, 132.4, 131.4, 131.3, 131.2, 130.2, 128.0, 128.0, 127.8, 127.0, 126.9, 126.8, 114.5, 114.2, 96.6, 84.2, 55.4; IR (KBr) ν: 3404, 1641, 1384, 1089, 1049, 880 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₃₆H₂₇O₂ [M+H]⁺ 491.2011, found 491.2013.

2-((4-甲基苯基)乙炔基)-5-(1,2,2-三苯乙烯基)苯甲醛(**6b**): 产率 85%, 黄色固体, m.p. 149~152 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.41 (s, 1H), 7.53 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.35 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.28 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.17~7.14 (m, 1H), 7.09 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.05~7.01 (m, 9H), 6.97~6.92 (m, 6H), 2.92 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 191.8, 144.5, 143.1, 142.9, 142.8, 142.6, 139.3, 139.2, 136.6, 135.3, 132.5, 131.6, 131.4, 131.3, 131.2, 130.2, 129.3, 128.0, 127.8, 127.0, 126.9, 126.8, 124.5, 119.4, 96.7, 84.7, 21.7; IR (KBr) ν: 3426, 1695, 1630, 1118, 920, 700, 535 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₃₆H₂₇O [M+H]⁺ 475.2062, found 475.2059.

2-(苯乙炔基)-5-(1,2,2-三苯乙烯基)苯甲醛(**6c**): 产率 80%, 黄色固体, m.p. 175~177 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.42 (s, 1H), 7.55 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.46~7.43 (m, 2H), 7.30~7.28 (m, 4H), 7.19 (dd, *J*=2.0, 8.0 Hz, 1H), 7.05~7.02 (m, 9H), 6.98~6.93 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 191.6, 144.7, 143.0, 142.9, 142.6, 139.2, 136.7, 135.4, 132.7, 131.7, 131.4, 131.3, 131.2, 130.2, 129.0, 128.6, 128.0, 127.8, 127.0, 126.9, 124.5, 122.4, 96.4, 85.3; IR (KBr) ν: 3427, 1690, 1631, 1115, 916, 702, 533 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₃₅H₂₅O for [M+H]⁺ 461.1905, found 461.1909.

2-((4-氟苯基)乙炔基)-5-(1,2,2-三苯乙烯基)苯甲醛(**6d**): 产率 70%, 黄色固体, m.p. 145~147 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.37 (s, 1H), 7.53 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.44~7.40 (m, 2H), 7.28 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.18~7.16 (m, 1H), 7.05~7.02 (m, 9H), 6.99~6.91 (m, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 191.4, 164.2, 161.7, 144.8, 143.0, 142.5, 139.1, 136.7, 135.4, 133.7, 133.6, 132.6, 131.4, 131.3, 131.2, 130.4, 128.0, 127.8, 127.1, 127.0, 126.9, 116.1, 115.8, 95.2, 85.1; IR (KBr) ν: 3428, 1690, 1638, 1090, 1051, 881, 702, 531 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₃₅H₂₄FO [M+H]⁺ 479.1811, found 479.1816.

2-((4-氯苯基)乙炔基)-5-(1,2,2-三苯乙烯基)苯甲醛(**6e**): 产率 83%, 黄色固体, m.p. 186~188 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.36 (s, 1H), 7.54 ((d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.38 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.28~7.25 (m, 3H), 7.19~7.16 (m, 9H), 6.97~6.93 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 191.4, 145.0, 143.0, 143.0, 142.9, 142.5, 139.1, 136.7, 135.4, 135.1, 132.9, 132.7, 131.4, 131.3, 131.2, 130.5, 129.0, 128.1, 127.8, 127.1, 127.0, 126.9, 124.0, 121.0, 95.1, 86.3; IR (KBr) ν: 3428, 1696, 1638, 1089, 1051, 921, 700, 532 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₃₅H₂₄ClO [M+H]⁺ 495.1516, found 495.1518.

3.2.3 化合物 7 的合成方法

在一个干燥的封管反应器中加入 0.2 mmol 化合物 **6**, 再依次加入 0.22 mmol 邻氨基苯甲醇和 10% equiv. AgNO₃, 最后加入 2 mL EtOH 作溶剂, 加入小磁石, 密封, 放入 80 °C 的油浴锅中搅拌回流 12 h, TLC 跟踪反应, 观察化合物 **6** 是否反应完全, 待其反应完全后将混合物用乙酸乙酯洗出, 加适量硅胶粉将其旋干, 采用柱层析法分离(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=10:1)得到黄色粗产品, 最后用热乙醇重结晶, 提纯, 过滤得到黄色固体产物 **7a**~**7e**.

12-(4-甲氧基苯基)-3-(1,2,2-三苯乙烯基)-4*bH*,6*H*-苯并[4,5][1,3]噁嗪并[2,3-*a*]异喹啉(**7a**): 黄色固体, m.p. 119~121 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.03~6.98 (m, 16H), 6.94~6.98 (m, 4H), 6.85~6.80 (m, 2H), 6.72 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.67 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 6.16 (d, *J*=8 Hz, 1H), 5.70 (s, 2H), 5.06 (d, *J*=15 Hz, 1H), 4.92 (d, *J*=15 Hz, 1H), 3.68 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 144.2, 143.9, 141.2, 141.0, 140.8, 140.7, 140.3, 131.7, 131.5, 130.0, 128.0, 127.7, 126.6, 126.6, 126.4, 125.7, 124.8, 124.3, 123.6, 113.5, 104.5, 84.9, 68.0, 55.3; IR (KBr) ν: 3416, 2923, 1617, 1510, 1252, 1176, 1030, 700, 622 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₄₃H₃₄NO₂ [M+H]⁺ 596.2590, found 596.2584.

12-(4-甲基苯基)-3-(1,2,2-三苯乙烯基)-4*bH*,6*H*-苯并[4,5][1,3]噁嗪并[2,3-*a*]异喹啉(**7b**): 黄色固体, m.p. 117~119 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.05~6.98 (m, 16H), 6.94~6.89 (m, 6H), 6.85~6.81 (m, 2H), 6.72 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.16 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 5.72 (d, *J*=6 Hz, 2H), 5.07 (d, *J*=14.5 Hz, 1H), 4.93 (d, *J*=15 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 144.1, 143.8, 141.2, 141.1, 140.7, 140.6, 140.2, 137.6, 134.1, 132.4, 131.6, 131.4, 131.2, 130.7, 130.3, 128.7, 128.5, 127.9, 127.6, 126.5, 126.5, 126.3, 125.7, 125.5, 124.7, 124.2, 123.6, 122.7, 104.7, 84.8, 67.9, 21.3; IR (KBr) ν: 3427,

2923, 1606, 1491, 1444, 1283, 824, 751, 700, 630 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 580.2640, found 580.2635.

12-苯基-3-(1,2,2-三苯乙烯基)-4*bH*,6*H*-苯并[4,5]-[1,3]噁嗪并[2,3-*a*]异喹啉(**7c**): 黄色固体, m.p. 120~123 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.20 (m, 3H), 7.18 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.12~7.06 (m, 14H), 7.05~6.99 (m, 4H), 6.95~6.91 (m, 2H), 6.79 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 6.24 (d, $J=8$ Hz, 1H), 5.83 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.19 (d, $J=14.8$ Hz, 1H), 5.05 (d, $J=14.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.0, 143.8, 141.1, 140.7, 140.5, 140.1, 137.1, 132.5, 131.7, 131.4, 130.6, 130.4, 128.7, 128.6, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.5, 126.5, 126.3, 125.7, 125.5, 124.7, 124.2, 123.7, 122.9, 104.9, 84.8, 68.0; IR (KBr) ν : 3436, 2924, 1599, 1491, 1444, 1283, 1029, 762, 700, 635 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 566.2484, found 566.2478.

12-(4-氟苯基)-3-(1,2,2-三苯乙烯基)-4*bH*,6*H*-苯并[4,5]-[1,3]噁嗪并[2,3-*a*]异喹啉(**7d**): 黄色固体, m.p. 96~98 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.04~6.98 (m, 16H), 6.94~6.90 (m, 4H), 6.87~6.81 (m, 4H), 6.73 (t, $J=8$ Hz, 1H), 6.12 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 5.69 (s, 2H), 5.08 (d, $J=15$ Hz, 1H), 4.94 (d, $J=15$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 144.1, 143.9, 141.6, 140.9, 140.6, 140.2, 140.0, 131.7, 131.5, 130.5, 130.5, 128.0, 127.8, 127.7, 126.6, 126.6, 125.7, 124.9, 124.3, 123.7, 123.2, 115.2 (d, $J=21.5$ Hz), 105.0, 84.9, 68.1; IR (KBr) ν : 3422, 2974, 2924, 1623, 1507, 1491, 1283, 1226, 1076, 1048, 880, 750, 700 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{FNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 584.2390, found 584.2384.

12-(4-氯苯基)-3-(1,2,2-三苯乙烯基)-4*bH*,6*H*-苯并[4,5]-[1,3]噁嗪并[2,3-*a*]异喹啉(**7e**): 黄色固体, m.p. 105~107 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.16~7.06 (m, 16H), 7.04~7.01 (m, 4H), 6.97~6.91 (m, 2H), 6.84 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.23 (d, $J=8$ Hz, 1H), 5.81 (d, $J=8$ Hz, 1H), 5.18 (d, $J=15.2$ Hz, 1H), 5.04 (d, $J=14.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.0, 143.8, 143.7, 141.7, 140.5, 139.8, 135.6, 133.7, 132.5, 131.6, 131.4, 130.4, 130.3, 129.9, 128.6, 128.3, 127.9, 127.7, 127.7, 126.6, 126.5, 126.4, 125.8, 124.9, 124.1, 123.8, 123.1, 105.4, 84.7, 68.0; IR (KBr) ν : 3423, 2923, 1618, 1491, 1443, 1407, 1283, 1090, 836, 750, 700 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{ClNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 600.2094, found 600.2089.

辅助材料(Supporting Information) 所有新化合物(**6a**~**6e**, **7a**~**7e**)的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 图谱以及 DFT 计算的分子坐标信息等. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Kwok, R. T. K.; Leung, C. W. T.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4228.
- [2] Ding, D.; Li, K.; Liu, B.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2441.
- [3] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, *18*, 1740.
- [4] Liu, M.; Gao, P.; Wan, Q.; Deng, F.; Wei, Y.; Zhang, X. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600575.
- [5] Wan, Q.; Wang, K.; He, C.; Liu, M.; Zeng, G.; Huang, H.; Deng, F.; Zhang, X.; Wei, Y. *Polym. Chem. UK* **2015**, *6*, 8214.
- [6] Qin, W. J.; Lam, W.; Yang, Z.; Chen, S.; Liang, W.; Zhao, G.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7321.
- [7] Li, J.; Jiang, Cheng, Y. J.; Zhang, Y.; Su, H.; Lam, J. W.; Sung, H. H.; Wong, K. S.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Phys. Chem.* **2015**, *17*, 1134.
- [8] Liang, J.; Tang, B. Z.; Liu, B. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2798.
- [9] Singh, V. R.; Malegaonkar, J. N.; Bhosale, S. V.; Singh, P. K. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 8414.
- [10] Feng, H. T.; Yuan, Y. X.; Xiong, J. B.; Zheng, Y. S.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7452.
- [11] Sun, N.; Su, K.; Zhou, Z.; Yu, Y.; Tian, X.; Wang, D.; Zhao, X.; Zhou, H.; Chen, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 16105.
- [12] La, D. D.; Bhosale, S. V.; Jones, L. A.; Bhosale, S. V. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *10*, 12189.
- [13] Niu, G.; Zheng, X.; Zhao, Z.; Zhang, H.; Wang, J.; He, X.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15111.
- [14] Jiang, B.; Zhu, W.-H. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1549.
- [15] Nie, H.; Hu, K.; Cai, Y.; Peng, Q.; Zhao, Z.; Hu, R.; Chen, J.; Su, S.-J.; Qin, A.; Tang, B. Z. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1125.
- [16] Liu, X.; Li, M.; Liu, M.; Yang, Q.; Chen, Y. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13197.
- [17] Tong, H.; Hong, Y.; Dong, Y.; Ren, Y.; Häussler, M.; Lam, J. W. Y.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2000.
- [18] Ding, W.; Cheng, B.; Wang, M.; Dou, Q.; Li, S.; Zhang, P.; Luo, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 363 (in Chinese). (丁伟, 程勃雯, 王萌, 窦清玉, 李思颖, 张鹏, 罗千福, 有机化学, **2022**, *42*, 363.)
- [19] Wang, X.; Ding, G.; Duan, Y.; Zhu, Y.; Zhu, G.; Wang, M.; Li, X.; Zhang, Y.; Qin, X.; Hung, C.-H. *Talanta* **2020**, *217*, 121029.
- [20] Zhao, D.; Han, H. H.; Zhu, L.; Xu, F. Z.; Ma, X. Y.; Li, J.; James, T. D.; Zang, Y.; He, X. P.; Wang, C. *ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, *4*, 7016.
- [21] Tang, F.; Liu, J. Y.; Wu, C. Y.; Liang, Y. X.; Lu, Z. L.; Ding, A. X.; Xu, M. D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 23384.
- [22] Zhang, J.; Chen, Q.; Fan, Y.; Qiu, H.; Ni, Z.; Li, Y.; Yin, S. *Dyes Pigm.* **2021**, *193*, 109500.
- [23] Tan, G.; Maisuls, I.; Strieth-Kalthoff, F.; Zhang, X.; Daniliuc, C.; Strassert, C. A.; Glorius, F. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2101814.
- [24] Liu, W.; Wang, Y.; Ge, G.; Ma, L.; Ren, L.; Zhang, Y. *Dyes Pigm.* **2019**, *171*, 107704.
- [25] Zhao, Y.-H.; Li, Y.; Long, Y.; Zhou, Z.; Tang, Z. Deng, K.; Zhang, S. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1351.
- [26] Ma, F.; Zhao, G.; Zheng, Y.; He, F.; Hasrat, K.; Qi, Z. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2019**, *12*, 1179.

- [27] Cheng, H.-B.; Li, Y.; Tang, B. Z.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 21.
- [28] Chen, M.; Qin, A.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *422*, 213472.
- [29] Feng, H.-T.; Lam, J. W. Y.; Tang, B.Z. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *406*, 213142.
- [30] Gao, M.; Tang, B. Z. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *402*, 213076.
- [31] Wen, Y.; Xie, Z.; Shi, T.; Chu, Y.; Zhou, R.; Tao, Y.; Liang, H.; Qiu, H.; Zhao, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 1463 (in Chinese).
(文乙评, 解正峰, 史天柱, 褚义成, 周荣贵, 陶奕杉, 梁焕敏, 邱海燕, 赵云辉, 有机化学, **2022**, *42*, 1463.)
- [32] Huang, Y.-Y.; Wang, F.-X.; Mu, S.-Y.; Sun, X.; Li, Q.-Z.; Xie, C.-Z.; Liu, H.-B. *Spectrochim. Acta A* **2020**, *243*, 118754.
- [33] Zhao, Y. H.; Yu, Y.; Guo, T.; Zhou, Z.; Tang, Z.; Tian, L. *Dyes Pigm.* **2020**, *181*, 108547.
- [34] Tang, Y.; Yu, Y.; Wei, X.; Yang, J.; Zhu, Y.; Zhao, Y. H.; Tang, Z.; Zhou, Z.; Li, X.; Yu, X. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 151187.
- [35] Zhao, Y. H.; Li, Y.; Guo, T.; Tang, Z.; Deng, K.; Zhao, G. *Synth. Commun.* **2016**, *46*, 355.
- [36] Zhao, Y. H.; Luo, Y.; Wang, H.; Guo, T.; Zhou, H.; Tan, H.; Zhou, Z.; Long, Y.; Tang, Z. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 1521.
- [37] Zhao, Y.; Luo, M.; Li, Y.; Liu, X.; Tang, Z.; Deng, K.; Zhao, G. *Chin. J. Chem.* **2016**, *34*, 857.
- [38] Zhao, Y. H.; Li, Y.; Luo, Y.; Tang, Z.; Deng, K. *Synlett* **2016**, *27*, 2597.
- [39] Zhao, Y. H.; Luo, Y.; Zhu, Y.; Wang, H.; Zhou, H.; Tan, H.; Zhou, Z.; Ma, Y.; Xie, W.; Tang, Z. *Synlett* **2018**, *29*, 773.
- [40] Yang, J.; Wei, X.; Yu, Y.; Zhu, Y.; Zhao, Y. H.; Xie, W.; Zhao, L. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151454.
- [41] Zhao, Y.-H.; Yu, Y.; Hu, D.; Zhao, L.; Xie, W.; Zhou, Z. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 953.
- [42] Zhu, Y.; Yu, Y.; Zhao, Y.-H.; Tang, Z.; Tian, L. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 1518.

(Lu, Y.)