

利用超分子策略构筑具有聚集诱导发光(AIE)功能的
二苯乙烯型分子开关

刘 铃 浩涛涛* 伍晚花 杨 成*

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘要 二苯乙烯型分子开关是构筑具有刺激响应行为的动力学体系的常用单元, 不同于常见的四苯基乙烯类化合物, 开发具有聚集诱导发光(AIE)功能二苯乙烯型分子开关是一大挑战. 利用柱[5]芳烃的超分子作用构筑了一类新型的具有 AIE 性质的二苯乙烯型分子开关, 该类分子开关具有优良的热稳定性, 酸催化下能够实现定量的 $Z \rightarrow E$ 转化. 光驱动的逆过程在光稳态(PSS)时的 Z 构型选择性达到 87%, 柱[5]芳烃的引入没有影响母体的开关性能. 在混合溶剂[四氢呋喃(THF)-水]中, 由于柱[5]芳烃的超分子自组装作用, 形成了稳定的聚集体, 从而表现出母体分子不具备的 AIE 性能, 这种超分子策略为构筑 AIE 型分子开关提供了新的思路.

关键词 分子开关; 二苯乙烯; 柱[5]芳烃; 聚集诱导发光

Stilbene-Based Molecular Switches with Aggregation Induced Emission (AIE) Function Constructed by Supramolecular Strategy

Liu, Ling Hao, Taotao* Wu, Wanhua Yang, Cheng*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Stilbene derivatives have been widely used for the construction of molecular switches having stimulus-response properties. Unlike the well-known tetraphenyl ethylene derivatives that have aggregation-induced emission (AIE) properties, it is a challenge to develop a stilbene molecular switch with AIE function. In this paper, a new type of stilbene molecular switch with AIE function was constructed by the supramolecular interaction of pillar[5]arene. This type of molecular switch has excellent thermal stability, and quantitative $Z \rightarrow E$ conversion can be achieved under acid catalysis. The light-driving reverse process achieved 87% of Z -configuration selectivity in the photostable state (PSS). The introduction of pillar[5]arene did not affect the switching performance of the parent compound. In a mixed solvent [tetrahydrofuran (THF)-H₂O], a stable aggregate was formed due to the supramolecular self-assembly of pillar[5]arene, which showed the AIE performance that the parent stilbene derivative did not possess. This supramolecular strategy opens a new window for building AIE-type molecular switches.

Keywords molecular switch; stilbene; pillar[5]arene; aggregation-induced emission

二苯乙烯及衍生物因其优异的热稳定性、易于修饰等特点一直是分子机器领域研究的重点^[1-3]. 其中四取代的二苯乙烯所构筑的分子马达展现出优越的光、热调控特性^[4-6], 二苯乙烯的异构化过程也常被应用于构筑新型的分子机器^[7]. 常见的驱动二苯乙烯异构化的刺激因素有光照^[8]、强酸^[9]和金属催化剂等^[10]. 但由于二苯乙烯型分子开关两种异构体间吸收光谱重叠较大, 在光稳态往往很难获得高的 Z/E 比, 一定程度上限制了其进一步应用.

化学刺激和光正交控制的分子开关由于其具有更精准的控制优势是当前研究的热点和挑战^[11]. 分子开关的功能化是将分子层面的变化放大到宏观层面的关键一步^[12]. 近年来聚集诱导发光(AIE)受到了广泛的关注^[13], 开发具有 AIE 性能分子开关传统的策略是在分子开关骨架中引入具有 AIE 性质的发光单元^[14]. 我们一直以来从事超分子光化学方面的研究^[15], 前期开发了一种降冰片烯修饰的环状二苯乙烯型分子开关^[16]. 这类分子开关具有酸/光正交控制的性质, 各项分子开关

* Corresponding authors. E-mail: 1003356827@qq.com; yangchengyc@scu.edu.cn

Received October 19, 2022; revised November 19, 2022; published online December 21, 2022.

Project supported by the Natural National Science Foundation of China (Nos. 22271201, 92056116, 21871194, 22171194, 21971169).

国家自然科学基金(Nos. 22271201, 92056116, 21871194, 22171194, 21971169)资助项目.

指标优异,但却没有 AIE 活性. 我们发现当双键上的氢被苯环取代后表现出与四苯乙烯(TPE)相媲美的 AIE 活性^[17], 说明分子骨架对其 AIE 活性的影响很大. 为了保持母体分子的开关性质, 我们设想通过引入柱芳烃的策略, 利用超分子作用来抑制聚集态时能量损失^[18]. 从而实现 AIE 活性, 且柱[5]芳烃^[19]的引入为进一步功能化打下了基础.

1 结果与讨论

1.1 目标分子的设计与合成

目标分子 **1Z** 和参比分子 **2Z** 的合成参照我们以前发展的钯催化的多取代烯烃合成方法^[17]. 首先合成了乙氧基柱[5]修饰的苯乙烯基溴. 用醋酸钯作催化剂, 三

呋喃基膦(TFP)作配体, 在 120 °C 下, 邻碘苯甲醚、乙氧基柱[5]修饰的苯乙烯基溴、降冰片二烯三组分通过一步反应得到目标分子(图 1a). 该方法具有官能团适用性好, 原料易得, 以及立体选择性专一等优点. 前期的研究已经证明选用 *E* 构型的苯乙烯基溴能够立体专一性地获得 *Z* 构型的产物^[16-17], 因此很容易确定 **1Z**, **2Z** 的构型. 选用降冰片二烯作为原料合成的目标分子 **1Z** 中具有孤立双键, 易于后修饰, 为进一步功能化打下基础.

1.2 酸催化的 *Z*→*E* 异构化过程

我们^[16]曾发现降冰片烯耦合的二苯乙烯类化合物可在催化量弱酸的存在下发生异构化反应这一优异特性. 合成目标分子 **1Z** 后, 考察其酸催化的 *Z*→*E* 异构化性质, 当向 **1Z** 的氘代氯仿溶液中加入 0.5 equiv. 的三氟

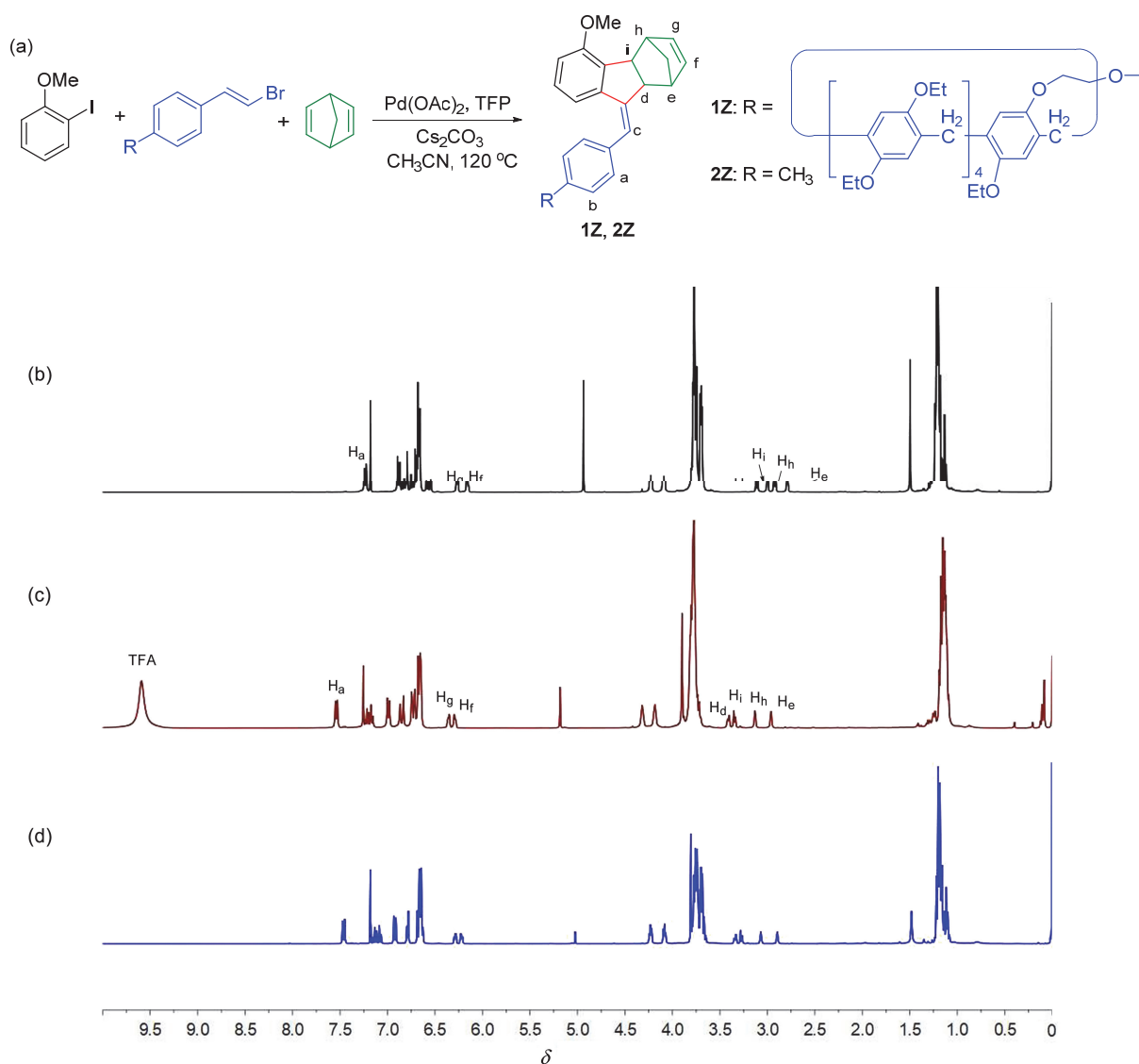


图 1 降冰片二烯耦合的二苯乙烯衍生物分子开关化合物的合成及核磁表征(¹H NMR, CDCl₃)
Figure 1 Synthesis and ¹H NMR characterization of norbornadiene-fused stilbene-based molecular switches
(a) Synthetic route of the molecular switches; (b) **1Z**; (c) **1Z** in the presence of 0.5 equiv. of TFA; (d) **1E**

乙酸(TFA) 4 h 后核磁表征表明 **1Z** 已经完全异构化为 **1E**。如图 1b, 1c 所示, H_a 的化学位移从 δ 7.31~7.33 移动到 δ 7.53~7.55, 降冰片烯孤立双键上的 H_g 化学位移不明显, 但 H_f 移向低场, 使得 H_g 和 H_f 的化学位移更接近。降冰片烯上饱和碳上氢的化学位移(H_d , H_i , H_h , H_e)也明显移向低场, 这是由于异构化以后在 **1E** 中降冰片二烯和乙氧基柱[5]修饰的苯环离得更近, 使得降冰片二烯上的氢处于去屏蔽区, 移向低场。当向 **1Z** 中加入 TFA 反应 4 h 后除去溶剂和 TFA, 无需任何纯化即可得到 **1E**, **1E** 的 1H NMR 表征如图 1d 所示。比较图 1c 和图 1d 可以发现, **1Z** 在 TFA 的催化下能够发生定量的异构化, **1Z** 保留了母体分子的酸催化定量异构化性质, 这些结果表明柱芳烃的引入并不影响双键的酸催化异构化特性。

1.3 光驱动的 $E \rightarrow Z$ 过程及圆二色光谱测试

测试 **1E** 和 **1Z** 的紫外-可见吸收光谱发现, **1E** 在 310、326、341 nm 处有三个最大吸收峰, **1Z** 只有一个最大吸收峰在 298 nm 处(图 2a)。 **1Z** 和 **1E** 的紫外吸收光谱同母体分子 **2Z** 和 **2E** 的基本一致, 说明乙氧基柱[5]的修饰没有改变分子的光谱性质。在 341 nm 处两种构型的吸收差别最大, **1Z** 的吸收最弱。选用 341 nm 的光照射 **1E** 的二氯甲烷溶液, 随着时间推移, **1E** 的三个最大吸收峰强度都逐渐减弱, 在 20 min 时达到光稳态。此时的光谱非常接近 **1Z** 的紫外-可见吸收光谱, 通过高效液相色谱(HPLC)分析, 在光稳态时 **1Z**:**1E**=87:13, 说明乙氧基柱[5]修饰后没有影响光驱的异构化过程。光控分子开关的两种构型紫外吸收重叠很大时^[20-23], 通常难以通过选择激发波长来高选择性地驱动开关, 在光稳态时获得双高的 Z/E 比例^[24-26]。以上结果表明用酸/光正交控制的方式可以获得双高的 Z/E 比例。

手性分子开关由于其独特的光物理性质在很多领

域有着非常重要的作用^[27-28], 如利用手性分子开关调控聚集态的宏观形貌^[29], 控制催化反应的选择性^[30-31], 液晶材料中分子的阵列排布^[32]。在 **1Z** 和 **1E** 中由于降冰片二烯上具有多个手性碳, 通过 HPLC 拆分得到了 **1Z** 和 **1E** 的两种对映异构体, 分别为 **1Z-1**, **1Z-2**, **1E-1**, **1E-2**。从圆二色光谱上可以看出, **1Z-1** 和 **1Z-2**, **1E-1** 和 **1E-2** 都具有很好的镜像关系(图 2b), 这为我们提供了一种手性光谱响应的分子开关。由于分子骨架中具有孤立的双键, 设想在以后的研究中通过孤立双键聚合后, 利用柱芳烃空腔结合客体分子, 开发出可以精准调控宏观手性的动力学体系, 并实现功能化。

1.4 AIE 性能研究

研究表明经过乙氧基柱[5]修饰的 **1Z** 保持了母体分子 **2Z** 的基本光物理和光化学性能, 说明引入柱[5]芳烃成功地保持了优良的分子开关性能, 但是否能如设想的那样, 经过乙氧基柱[5]修饰后, 利用超分子策略来抑制激发态能量的损失而实现 AIE 活性是本工作的关键。我们测试了不同比例的混合溶剂(THF/ H_2O)中母体分子 **2Z** 的荧光发射光谱, 从图 3a 可以明显地看出, 在水含量低于 30% 时, 随着水含量的增加 **2Z** 的荧光有一定的淬灭, 可能的原因是随着水含量的增加 **2Z** 聚集成小颗粒, π - π 堆积作用造成激发态的能量损失, 从而造成荧光淬灭^[13b]。当含水量增加到 30%~80% 时, 随着含水量的增加, 荧光略有增强, 但继续增加含水量, 荧光强度急剧降低, 这可能是在高含水量的体系中 **2Z** 的溶解性很差造成的。在固态时 **2Z** 几乎观测不到荧光, 从图 3b 可以看出母体分子 **2Z** 不是典型的 AIE 分子。

相反 **1Z** 在良性溶剂 THF 中只有微弱的荧光, 增加水的含量在低于 50% 时荧光强度没有明显的变化, 也没有出现母体分子在低含水量体系中荧光淬灭的现象。可

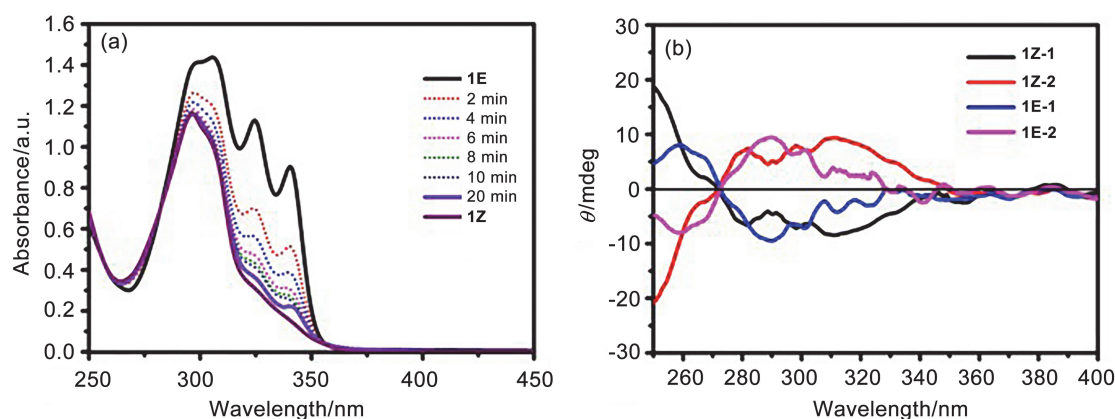


图 2 (a) **1E** 和 **1Z** 的紫外-可见吸收光谱(2.5×10^{-5} mol/L, 二氯甲烷(DCM))及用 341 nm 光照 **1E** 后紫外-可见光谱的变化; (b) **1Z** 和 **1E** 的对映异构体的圆二色测试(2.5×10^{-5} mol/L, DCM)

Figure 2 (a) UV-vis spectra of **1E** and **1Z** (2.5×10^{-5} mol/L, DCM) and the changes of **1E** upon irradiation at 341 nm for different periods; (b) CD spectra of the enantiomeric of **1Z** and **1E** (2.5×10^{-5} mol/L, DCM)

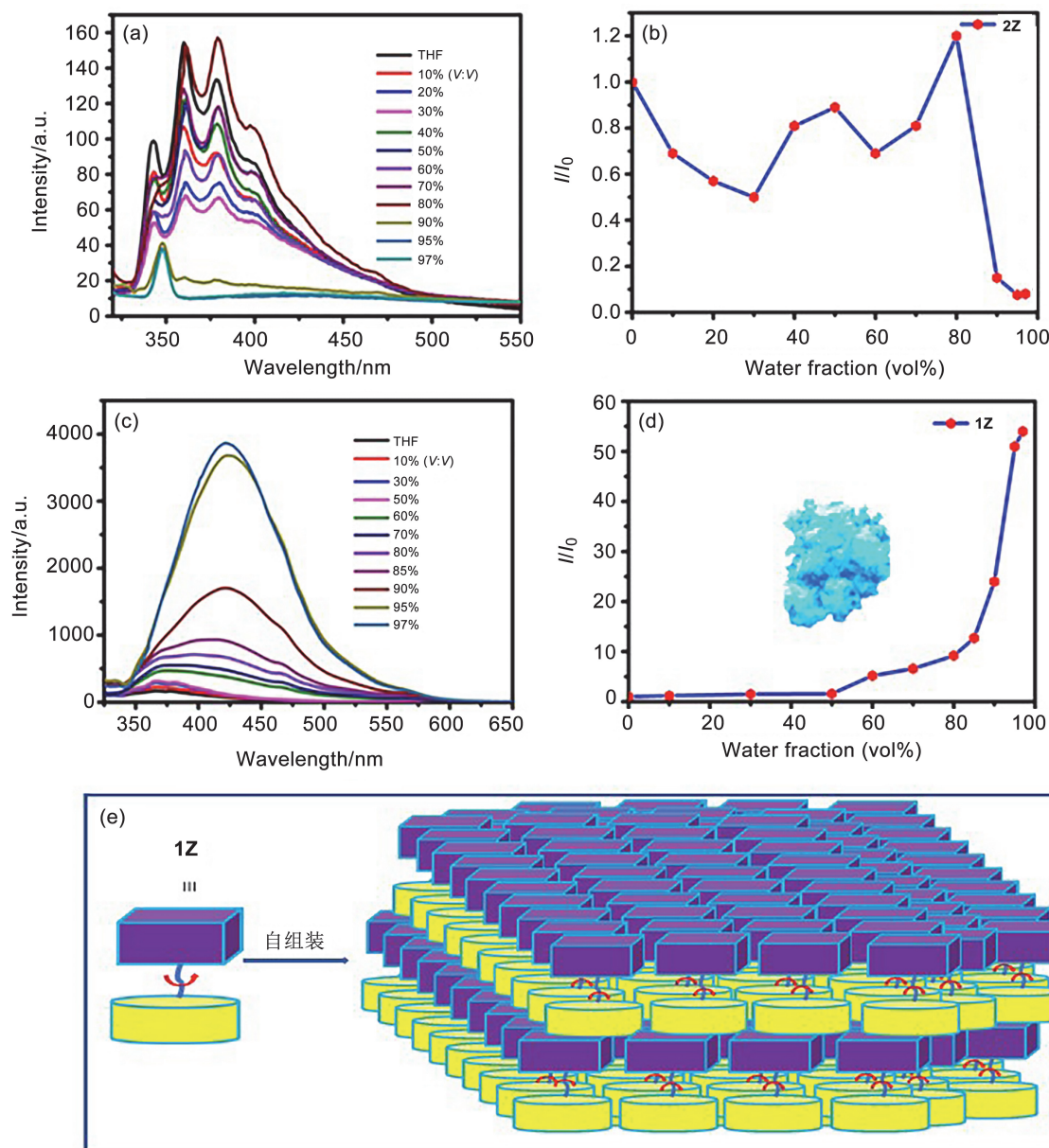


图 3 (a) **2Z** (5×10^{-5} mol/L)在 THF/H₂O 混合溶剂中的荧光光谱; (b) **2Z** 在 385 nm 处吸收强度随含水量的比值变化; (c) **1Z** (5×10^{-5} mol/L)在 THF/H₂O 混合溶剂中的荧光光谱; (d) **1Z** 在 425 nm 处吸收强度随含水量的比值变化(嵌入图为 **1Z** 固态时在 365 nm 紫外灯照射下的成像); (e)可能的 **1Z** 自组装促进 AIE 活性的机理图

Figure 3 (a) Fluorescence spectra of **2Z** (5×10^{-5} mol/L) in mixed solvents of THF/H₂O; (b) plot of I/I_0 values of **2Z** at 385 nm changes with the ratio of water content; (c) Fluorescence spectra of **1Z** (5×10^{-5} mol/L) in mixed solvents of THF/H₂O; (d) plot of I/I_0 values of **1Z** at 425 nm changes with the ratio of water content (inset: a picture of **1Z** in solid taken under 365 nm UV irradiation); (e) possible mechanism of **1Z** self-assembly promoting AIE activity

能是由于柱芳烃具有较大的体积, 在低含水量体系中 **1Z** 分子聚集形成小颗粒时, 柱芳烃作为大体积基团增加了 **1Z** 分子间的距离, 有效抑制了 π - π 堆积作用. 当继续增加含水量, 当含水量达到 60% 时荧光强度明显增强. 继续增加含水量至 97% 时荧光强度达到最大, 在紫外灯下肉眼可以看到明显的蓝色荧光. 从图 3d 可以看出在 97% 含水体系中荧光强度比在 THF 中增强了 53 倍. 在固态时有很强的蓝色荧光, 表现出非常典型的 AIE 性

质, 可见引入柱[5]芳烃来实现 AIE 活性的策略是成功的.

乙氧基柱[5]的作用可能在于当 **1Z** 中引入柱芳烃单元后, 柱芳烃单元作为大体积的取代基增加了二苯乙烯单元间的距离, 在聚集态时很好地抑制了 π - π 堆积作用. 此外柱[5]芳烃具有自组装的特性, 能部分包结二苯乙烯单元, 在聚集态时能够自组装成空间排列有序的聚集体, 使得分子的排布更加规整、更加紧密^[19]. 分子间的

堆积更加拥挤, 单键绕着双键振动或转动的角度减少, 使分子内运动受阻^[33], 从而降低了能量损失. 可能的机理图如 3e 所示. 其自组装形成的聚集体非常稳定, 放置 24 h 后测试荧光强度没有明显的变化, 而传统的 TPE 分子在不良溶剂和良性溶剂中形成的聚集体经过长时间的放置, 由于聚集体粒径、形貌等容易变化使得其荧光发射很不稳定, 更进一步说明了柱[5]芳烃引入以后的优势.

荧光光谱测试表明柱[5]芳烃引入二苯乙烯分子骨架后起到了促进 AIE 活性的作用, 我们考察了在聚集态下是否还能发生异构化反应. 在 90% 含水量的混合溶剂 (THF/H₂O) 中, 用 310 nm 光照 **1Z**, 随着光照时间的变化, 荧光强度明显增强, 最大发射波长由 430 nm 蓝移至 392 nm, 峰型接近 **1E** 在 90% 水中的发射光谱 (图 4a). HPLC 测试在光稳态时 **1E**:**1Z**=56:44, 可见在聚集态时也能发生异构化反应. 虽然在 THF/H₂O 混合体系中加入 TFA 不能发生异构化反应, 但将溶剂换为正己烷/二氯甲烷体系时, 加入 TFA 能够发生定量异构化. 在正己烷/二氯甲烷 (*V*:*V*=95:5) 体系中酸驱动的 *Z*→*E* 过程和 341 nm 光照驱动的 *E*→*Z* 都能顺利进行. 关于溶剂对于反应的影响我们已经在前期的研究中报道过, 质子在极性溶剂中有很强的溶剂化效应是主要因素^[16]. 进一步说明二苯乙烯型分子开关选用两种不同波长的光来驱动很难在光稳态时达到双高的 *Z*/*E* 比, 而酸/光正交控制的形式很好地解决了两种构型紫外-可见吸收重叠而导致光稳态时选择性低的问题, 也更有利于开发出更加复杂的动力学体系.

由于在分子中引入了乙氧基柱[5]单元, 柱[5]芳烃由于其特殊的主客体性质是构建超分子体系的重要骨架, 利用柱[5]芳烃的主客体相互作用可以开发更多的刺激响应体系. 为了证明这种可行性, 我们选取能够穿过柱[5]芳烃空腔的聚己内酯作为客体分子^[34], 将 25 mg 聚己内酯溶于 1 mL 氯仿中, 取不同的体积加入到 **1Z** 的氯仿溶液中, 发现随着聚己内酯量的增加荧光强度明显的增强, 继续增加聚己内酯的量荧光发射强度达到饱和 (图 4b), 说明聚己内酯脂肪链能够穿过柱芳烃的空腔, 使得分子间的排列更为规整, 取向更加单一, 从而有效地抑制分子内运动, 减少了激发态的能量损失. 200 mg 聚己内酯在 1 mL 氯仿中加热溶解, 加入 20 mg **1Z**, 降温后形成的凝胶在 365 nm 紫外灯照射下能够发出耀眼的蓝光, 进一步表明引入柱[5]芳烃开发具有 AIE 活性分子开关策略的可行性.

2 结论

通过引入非发色基团乙氧基柱[5]的策略构筑的二苯乙烯型分子开关很好地保留了母体分子的开关性能, 且酸催化能实现定量的 *Z*→*E* 转换. 由于柱[5]的紫外吸收与母体分子在长波段没有明显的重合, 光驱动的异构化过程能够顺利进行, 在 341 nm 的光照下在光稳态时能够达到 87% 的 *Z* 构型选择性. 此外利用柱[5]芳烃的超分子作用, 在聚集态时聚集体的排列更为规整, 柱[5]芳烃可能部分包结二苯乙烯单元, 从而有效地抑制了分子内运动. 从而使得原本不具有 AIE 性质的母体分子经过柱[5]修饰后表现出了 AIE 活性, 最终实现了同时具有

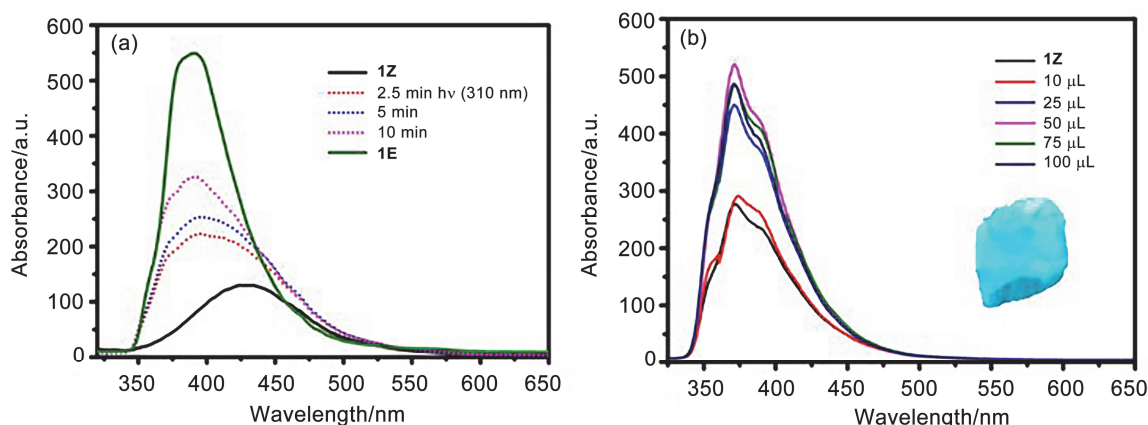
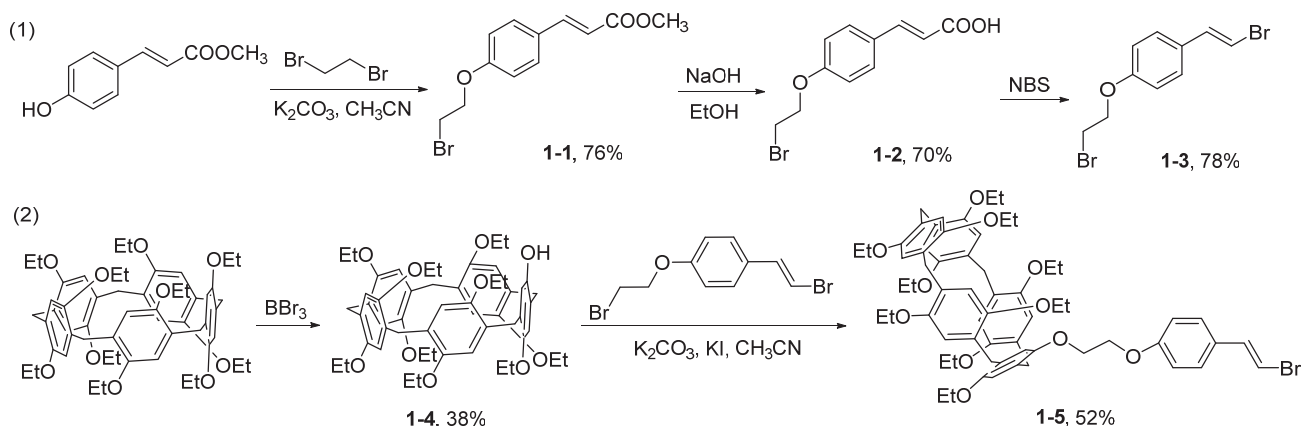


图 4 (a) **1Z** (1×10^{-4} mol/L) 在含水量 90% 的混合溶剂 (THF/H₂O) 中用 310 nm 光照的随着光照时间变化的荧光光谱; (b) 向 **1Z** (1×10^{-4} mol/L, 氯仿) 中加入不同体积的聚己内酯 (平均分子量 80000, 25 mg/mL 氯仿) 荧光光谱的变化 (嵌入图片为 200 mg 聚己内酯、20 mg **1Z** 形成的凝胶在 365 nm 紫外灯照射下的成像)

Figure 4 (a) Photoluminescence spectra of **1Z** (1×10^{-4} mol/L) in 90% aqueous solution (THF/H₂O) upon irradiation at 310 nm for different periods; (b) Changes of fluorescence spectra of **1Z** (1×10^{-4} mol/L, CHCl₃) after adding different amounts of polycaprolactone (average molecular weight: 80000, 25 mg/mL chloroform) (inset: a picture of the gel composed of 200 mg polycaprolactone and 20 mg **1Z** taken under 365 nm irradiation)



图式 1 乙氧基柱[5]修饰的苯乙烯基溴的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of styryl bromide modified by ethoxy-pillar[5]arene

AIE 性能又能保留母体分子优异的开关性质的双重目标, 规避了分子设计中常见的“此长彼消”的矛盾。值得注意的是, 我们发展的具有 AIE 活性的二苯乙烯型分子开关结构中, 降冰片二烯组分孤立的双键可以进一步衍生, 通过双键的聚合, 结合柱[5]空腔的主客体相互作用, 期望能够开发出性能更加优异的超分子开关体系。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker AMX-400 测试, 溶剂为 $CDCl_3$, 内标为四甲基硅烷(TMS); 高分辨质谱用 Water-Q-TOF Premiers (ESI) 测得; 紫外-可见光谱用 JASCO V-650 测试; 圆二色光谱用 JASCO J-1500 测试; 荧光光谱用 Fluoromax-4 spectrofluorometer 测试。手性拆分使用 Chiralpak IA 手性制备柱和 JAI 循环制备 HPLC; 手性分析使用 Chiralpak IA 手性分析柱和 Shimadzu UFLC 和 SPD-20A 检测器测定。

所有的原料和溶剂都来自商用, 没有进一步处理。

3.2 实验方法

(*E*)-3-(4-(2-溴乙氧基)苯基)丙烯酸甲酯(**1-1**)^[35]的合成: 在 500 mL 三口圆底烧瓶中加入 3.3 g (18.6 mmol) 对羟基肉桂酸甲酯、7.0 g (50 mmol, 2.7 equiv.) 无水碳酸钾 (K_2CO_3) 和搅拌子, 取 250 mL 乙腈和 10 mL 1,2-二溴乙烷加入到烧瓶中, 用氮气置换多次。回流 14 h 后停止反应。冷却至室温, 减压除去溶剂, 用 PE(石油醚)/DCM/EA(乙酸乙酯) ($V:V:V=6:6:1$) 作洗脱剂柱层析, 最后得到白色固体 **1-1** 4.0 g, 产率为 76%。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.64 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.32 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 4.32 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.64 (t, $J=6.3$ Hz, 2H)。

(*E*)-3-(4-(2-溴乙氧基)苯基)丙烯酸(**1-2**)的合成: 将得到的 **1-1** 固体 4.0 g 用适量乙醇溶解, 加入 4 equiv. 的 1 mol/L NaOH 水溶液, 在室温下搅拌 24 h。减压除去大量的乙醇, 加入水后用 DCM 萃取几次。水相加入浓盐酸调节 pH 值 2~3, DCM 萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 除去溶剂得到白色固体 **1-2** 2.6 g, 产率为 70%。没有进一步纯化直接投入下一步反应。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.73 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 6.33 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 4.33 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.65 (t, $J=6.3$ Hz, 2H)。HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{12}BrO_3$ $[M+H]^+$ 270.9964, found 270.9911。

(*E*)-1-溴-3-(4-(2-溴乙氧基)苯基)丙烯(**1-3**)的合成: 将得到的 **1-2** 固体 2.6 g (9.6 mmol) 加入单口圆底烧瓶中, 用适量的乙腈/水 ($V:V=97:3$) 的混合溶剂溶解, 加入 0.4 equiv. 醋酸锂 (3.84 mmol, 250 mg) 固体在室温下搅拌 5~10 min。称取 1.1 equiv. 的 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS) (10.5 mmol, 1.24 g) 固体分批次加入溶液中, 薄层色谱 (TLC) 监测反应完全, 减压除去溶剂, 过柱分离得到白色固体 **1-3** 2.3 g, 产率为 78%。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.24 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 6.63 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 4.29 (t, $J=6.3$ Hz, 1H), 3.64 (t, $J=6.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 158.2, 136.5, 129.6, 127.5, 115.1, 104.6, 67.9, 29.0。HRMS (ESI) calcd for $C_{10}H_{11}Br_2O$ $[M+H]^+$ 306.9151, found 306.9089。

单烷基乙氧基柱[5] (**1-4**)^[36]的合成: 在 500 mL 两口圆底烧瓶中加入 3.0 g (3.37 mmol) 乙氧基柱[5]和 220 mL 氯仿, 用氮气保护, 在 0 $^{\circ}C$ 下将 BBr_3 (0.5 mL BBr_3 , 15 mL 氯仿) 溶液用恒压滴液漏斗缓慢滴加至溶液中, 滴加时间约 1 h, 再反应 2 h 左右。TLC 监测反应 (PE:EA, $V:V=10:1$), 原料逐渐减少, 当在原料下面出现第二

个点的时候停止反应, 加入碳酸氢钠水溶液淬灭. 随后洗涤有机相、分液, 有机相干燥后浓缩, 过柱分离得到浅粉色固体 **1-4** 1.2 g, 产率为 38%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.90 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.63 (s, 2H), 6.57~6.54 (m, 3H), 6.49 (s, 1H), 4.03 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 3.95~3.70 (m, 24H), 3.64 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 1.44~1.34 (m, 9H), 1.26~1.07 (m, 15H), 1.04 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 151.2, 150.3, 150.2, 150.1, 150.0, 149.8, 147.6, 147.5, 130.5, 129.6, 128.9, 127.9, 127.1, 125.2, 119.2, 116.1, 115.8, 115.5, 115.4, 115.2, 115.0, 113.8, 113.6, 65.2, 64.6, 64.3, 64.2, 64.0, 63.9, 31.2, 30.6, 30.2, 29.6, 29.3, 15.1, 15.0, 14.8.

(*E*)-1-溴-3-(4-(2-乙氧基-乙氧基柱[5])苯基)丙烯 (**1-5**)的合成: 称取 850 mg (0.95 mmol) **1-4**, 900 mg **1-3** (2.95 mmol, 3.1 equiv.), 4.0 g 无水碳酸钾, 120 mg 碘化钾, 200 mg 冠醚(18-冠-6)加入 150 mL 乙腈中, 在氮气保护下回流 48 h. 冷却至室温减压除去溶剂, 过柱分离, 洗脱剂为 PE/DCM ($V:V=1:2$)得到白色固体 **1-5** 0.6 g, 产率约为 52%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.93~6.87 (m, 3H), 6.84 (s, 1H), 6.78~6.68 (m, 9H), 6.48 (d, $J=13.9$ Hz, 1H), 4.40~4.21 (m, 2H), 4.17~4.10 (m, 2H), 3.93~3.68 (m, 28H), 1.36~1.15 (m, 27H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 158.9, 150.6, 149.9, 149.8, 149.4, 136.3, 129.3, 129.2, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.5, 116.4, 115.2, 114.9, 104.2, 67.8, 63.8, 29.7, 15.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{75}\text{BrO}_{11}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1109.4385, found 1109.4389.

(*Z*)-4'-(2-乙氧基-乙氧基柱[5])-3-甲氧基-(1,2-并降冰片二烯)-二苯乙烯(**1Z**)的合成: 在干燥的 25 mL Schlenk 试管中加入 0.25 mmol (32.5 μL , 58.5 mg)邻碘苯甲醚、0.3 mmol (333 mg 1.2 equiv.)乙氧基柱[5]修饰的苯乙烯基溴(**1-5**)、0.75 mmol (69 mg, 3 equiv.)降冰片二烯、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5.6 mg, 0.025 mmol, 0.1 equiv.)、TFP (15 mg, 0.065 mmol, 0.25 equiv.)和 CS_2CO_3 (163 mg, 0.5 mmol, 2 equiv.), 再加入 3 mL CH_3CN , 密封好试管放在加热套上加热(反应温度为 120 $^\circ\text{C}$), 反应 12 h 后停止加热. 冷却至室温后打开试管, 加入 10 mL DCM 稀释反应液, 点板监测反应, 用硅藻土过滤掉反应后的固体残留物. DCM 多次洗涤, 溶液减压浓缩后过柱, 用 300~400 目硅胶作填充剂, 洗脱剂选用 PE/EA ($V:V=5:1$), 过柱分离得到产物 **1Z**. 白色固体 153.5 mg, m.p. 85~87 $^\circ\text{C}$, 产率为 51%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.91 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.82 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.79~6.73 (m,

9H), 6.66 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.63 (s, 1H), 6.35 (dd, $J=5.6, 3.0$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J=5.6, 2.9$ Hz, 1H), 4.34~4.28 (m, 2H), 4.21~4.14 (m, 2H), 3.93~3.70 (m, 31H), 3.19 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 3.08 (s, 1H), 3.00 (d, $J=6.7$ Hz, 1H), 2.87 (s, 1H), 1.58 (s, 2H), 1.35~1.24 (m, 24H), 1.22 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.8, 156.3, 150.6, 149.9, 149.6, 144.9, 144.7, 139.1, 137.2, 136.8, 131.2, 130.0, 129.3, 128.6, 127.7, 123.1, 116.6, 116.3, 115.1, 114.5, 109.5, 67.9, 67.1, 63.9, 55.2, 53.4, 51.6, 50.6, 47.5, 45.1, 42.5, 29.9, 15.3. HRMS (ESI) calcd $\text{C}_{77}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1227.6168, found 1227.6154.

(*Z*)-4'-甲基-3-甲氧基-(1,2-并降冰片二烯)-二苯乙烯 (**2Z**)的合成: 在干燥的 25 mL Schlenk 试管中加入搅拌子, 取 0.5 mmol (65 μL , 119 mg)邻碘苯甲醚、0.75 mmol (147.8 mg, 1.5 equiv.)对甲基苯乙烯基溴、1.5 mmol (138 mg, 3 equiv.)降冰片二烯、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11.2 mg, 0.05 mmol, 0.1 equiv.)、TFP (29.5 mg, 0.125 mmol, 0.25 equiv.)和 CS_2CO_3 (325 mg, 1.0 mmol, 2 equiv.), 加入 3 mL CH_3CN 密封好试管, 在加热套上加热(反应温度为 120 $^\circ\text{C}$), 反应 12 h 后停止加热, 待冷却至室温后打开试管, 加入 10 mL DCM 稀释反应液点板监测反应, 用硅藻土过滤掉反应后的固体残留物多次洗涤有机液, 减压浓缩后过柱, 用 300~400 目硅胶作填充剂, 洗脱剂选用 PE/DCM ($V:V=5:1$)过柱分离得到白色固体 **2Z**^[17] 88 mg, 产率为 56%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.12~7.03 (m, 4H), 6.80 (s, 1H), 6.61 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.30~6.21 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.35 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 3.25 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 3.05 (s, 1H), 2.89 (s, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.15 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 1.07 (d, $J=8.9$ Hz, 1H).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1Z** 和 **2E** 的光谱测试, **1-1**、**1-2**、**1-3**、**1-4**、**1-5**、**1Z**、**1E** 和 **2Z** 的核磁谱图, 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nuss-baumer, A. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081.
- [2] Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
- [3] Villarón, D.; Wezenberg, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2.
- [4] Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; Van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Nature* **1999**, *401*, 152.
- [5] Feringa, B. L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6635.
- [6] Feringa, B. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060.
- [7] Serreli, V.; Lee, C. F.; Kay, E. R.; Leigh, D. A. *Nature* **2007**, *445*, 523.
- [8] Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415.
- [9] Noyce, D. S.; Hartter, D. R.; Miles, F. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**,

- 90, 4633.
- [10] (a) Zhang, Q.-Q.; Lin, P.-P.; Yang, L.; Tan, D.-H.; Feng, S.-X.; Wang, H.; Li, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3314 (in Chinese). (张其奇, 林鹏鹏, 杨玲, 谭东航, 冯嗣欣, 王洪根, 李清江, 有机化学, **2020**, *40*, 3314.)
(b) Chen, H.-C.; Wu, Yi.; Yu, Y.; Wang, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 742 (in Chinese). (陈宏超, 吴奕晨, 于洋, 王鹏, 有机化学, **2022**, *42*, 742.)
- [11] Lerch, M. M.; Hansen, M. J.; Velema, W. A.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12054.
- [12] (a) Wang, L.; Li, Q. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1044.
(b) Weng, G.-H.; Zhu, B.; Ye, Y.; Li, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 309 (in Chinese). (翁官欢, 朱彬, 叶杨, 李世军, 有机化学, **2015**, *35*, 309.)
- [13] (a) 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.
(b) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
(c) Yang, H.; Li, H.; Yue, L.; Chen, X.; Song, D.; Yang, X.; Sun, Y.; Zhou, G.; Wu, Z. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 2334.
(d) Zhao, J.; Feng, Z.; Zhong, D.; Yang, X.; Wu, Y.; Zhou, G.; Wu, Z. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 929.
(e) Zhao, J.; Dang, F.; Feng, Z.; Liu, B.; Yang, X.; Wu, Y.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wong, W.-Y. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7581.
- [14] Wei, P.; Zhang, J.-X.; Zhao, Z.; Chen, Y.; He, X.; Chen, M.; Gong, J.; Sung, H.-H.; Williams, I. D.; Lam, J. W. Y.; Tang, B.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1966.
- [15] (a) Yao, J.; Wu, W.; Liang, W.; Feng, Y.; Zhou, D.; Chruma, J. J.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y.; Yang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 6869.
(b) Xiao, C.; Wu, W.; Liang, W.; Zhou, D.; Kanagaraj, K.; Cheng, G.; Su, D.; Zhong, Z.; Chruma, J. J.; Yang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *132*, 8171.
(c) Yao, J.; Wu, W.; Xiao, C.; Su, D.; Zhong, Z.; Mori, T.; Yang, C. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2600.
(d) Peng, C.; Liang, W.; Ji, J.; Fan, C.; Kanagaraj, K.; Wu, W.; Cheng, G.; Su, D.; Zhong, Z.; Yang, C. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 345.
(e) Yu, X.; Wu, W.; Zhou, D.; Su, D.; Zhong, Z.; Yang, C. *CCS Chemistry* **2021**, *3*, 1945.
(f) Zhang, D.; Liang, W.; Yi, J.; Chen, J.; Lv, Y.; Zhao, T.; Xiao, C.; Xie, X.; Wu, W.; Yang, C. *Sci. China Chem.* **2022**, *65*, 1149.
- [16] Hao, T.-T.; Yang, Y.-S.; Liang, W.-T.; Fan, C.-Y.; Wang, X.; Wu, W.-H.; Chen, X.-C.; Fu, H.-Y.; Chen, H.; Yang, C. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2614.
- [17] Hao, T.-T.; Liang, H.-R.; Ou-Yang, Y.-H.; Yin, C.-Z.; Zheng, X.-L.; Yuan, M.-L.; Li, R.-X.; Fu, H.-Y.; Chen, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4441.
- [18] (a) Tian, X.; Zuo, M.; Niu, P.; Wang, K.; Hu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1823 (in Chinese). (田雪琪, 左旻瓚, 牛蓬勃, 王开亚, 胡晓玉, 有机化学, **2020**, *40*, 1823.)
(b) Bian, S.; Ye, J.-H.; Fan, Z.; Zhang, W. C.; Wang, L. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 855 (in Chinese). (卜松, 叶家海, 樊政, 张文超, 王乐勇, 有机化学, **2016**, *36*, 855.)
- [19] (a) Zhang, H.; Liu, Z.; Xin, F.; Hao, A. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 219 (in Chinese). (张华承, 刘召娜, 辛飞飞, 郝爱友, 有机化学, **2012**, *32*, 219.)
(b) Wu, X.; Duan, Q.; Ni, M.; Hu, X.; Wang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 437 (in Chinese). (吴旋, 段群鹏, 倪梦飞, 胡晓玉, 王乐勇, 有机化学, **2014**, *34*, 437.)
(c) Wang, Z.; Liu, Y. A.; Yang, H.; Hu, W.; Wen, K. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1822.
- [20] Petermayer, C.; Dube, H. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1153.
- [21] Goulet-Hanssens, A.; Utecht, M.; Mutruc, D.; Titov, E.; Schwarz, J.; Grubert, L.; Bleger, D.; Saalfrank, P.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 335.
- [22] Fredrich, S.; Bonasera, A.; Valderrey, V.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6432.
- [23] Konrad, D. B.; Savasci, G.; Allmendinger, L.; Trauner, D.; Ochsenfeld, C.; Ali, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6538.
- [24] Hnid, I.; Frath, D.; Lefolet, F.; Sun, X.; Lacroix, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7732.
- [25] Yin, J.; Khalilov, A. N.; Muthupandi, P.; Ladd, R.; Birman, V. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 60.
- [26] Luo, Q.; Fan, Q.; Huang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 175 (in Chinese). (罗千福, 范曲立, 黄维, 有机化学, **2007**, *27*, 175.)
- [27] Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789.
- [28] Wang, Y.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1926.
- [29] Fa, S.; Mizobata, M.; Nagano, S.; Suetsugu, K.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T. *ACS Nano* **2021**, *15*, 16794.
- [30] Zhao, D.; Neubauer, T. M.; Feringa, B. L. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6652.
- [31] Blanco, V.; Leigh, D. A.; Marcos, V. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5341.
- [32] Ryabchun, A.; Li, Q.; Lancia, F.; Aprahamian, I.; Katsonis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1196.
- [33] Mei, J.; Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Tang, Y. H.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429.
- [34] Xia, D.; Wang, P.; Ji, X.; Khashab, N. M.; Sessler, J. L.; Huang, F. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6070.
- [35] Xu, M.; Li, N.; Zhao, Z.; Shi, Z.; S, J.; Chen, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *174*, 265.
- [36] Chen, J.; Ni, H.; Meng, Z.; Wang, J.; Huang, X.; Dong, Y.; Sun, C.; Zhang, Y.; Cui, L.; Li, J.; Jia, X.; Meng, Q.; Li, C. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3546.

(Lu, Y.)