

文章编号:1674-2869(2016)01-0029-06

三甲基硅双苯乙炔取代噻咯的合成及聚集态诱导发光

李媛媛¹,舒 格¹,李昱达²,王迅昶¹,汪 锋^{1*}

1. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074;

2. 华南理工大学化学与化工学院,广东 广州 510640

摘 要:设计并合成了三种双苯乙炔基硅烷取代的新型噻咯功能化合物1,1-双甲基-3,4-二苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(DMTPS-TMES)、1-甲基-1,3,4-三苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(MPTPS-TMES)、1,1,3,4-四苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(DPTPS-TMES),并对这些噻咯化合物的化学结构和理化性质作了较为系统地研究和分析,为该类型化合物的进一步研究提供了指导.结果表明,随着噻咯五元环1,1位取代基的电负性增强,化合物的最高未占分子轨道和最低未占分子轨道能级能隙变小同时最大吸收波长和发射波长发生明显的红移.此外,三种化合物在稀溶液中发光很弱,而在聚集态下表现出较强的荧光发射,具有典型聚集态诱导发光性质.涂覆在薄层层析板上的噻咯分子同样呈现明亮的荧光发射现象,但暴露在有机溶剂气氛下会导致荧光淬灭,离开有机溶剂气氛,荧光再次恢复.因此,这些新型噻咯功能化合物具有应用到化学传感器中的气体探针的潜能.

关键词:硅杂环戊二烯;电负性;能隙;聚集诱导发光

中图分类号:O627.41 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.005

Synthesis and Aggregation-Induced Emission of Diphenylethynylsilicane-Substituted Silole

LI Yuanyuan¹, SHU Ge¹, LI Yuda², WANG Xunchang¹, WANG Feng¹

1. Key Laboratory for Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract: Three kinds of novel diphenylethynylsilicane-substituted functional siloles, 1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-bis(4-(2-trimethylsilyl)ethynylphenyl)silole(DMTPS-TMES), 1-methyl-1,3,4-triphenyl-2,5-bis(4-(2-trimethylsilyl)ethynylphenyl)silole(MPTPS-TMES) and 1,1,3,4-tetraphenyl-2,5-bis(4-(2-trimethylsilyl)ethynylphenyl)silole(DPTPS-TMES) were synthesized by palladium-catalyzed cross-coupling reaction. The detailed systematical analysis of the chemical structure and physicochemical properties provided a solid basis and effective guidance for follow-up study of functional siloles. It was found that more electronegative 1,1-substitute groups tend to give lower energy gap between Highest Occupied Molecular Orbital and Lowest Unoccupied Molecular Orbital, longer absorption and emission wavelengths of siloles. DMTPS-TMES, MPTPS-TMES and DPTPS-TMES are aggregation induced emission active molecules, that is, they are virtually invisible in organic solvents while show strong emission in the aggregation state. Silole thin layer shows on-off fluorescence switching behavior that can be used for the sensing of organic vapors.

Keywords: silole; electronegative; energy gap; aggregation induced emission

收稿日期:2016-01-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51103111);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0714);发光材料与器件国家重点实验室开发基金项目(2014-skllmd-11);教育部留学人员科研启动基金项目

作者简介:李媛媛,硕士研究生. E-mail:542252615@qq.com

*通讯作者:汪 锋,博士,副教授. E-mail:psfwang@wit.edu.cn

1 引言

在信息技术高速发展的21世纪,荧光材料作为最具潜力的有机材料,在新一代显示技术传感器和光电功能器件的研究中备受瞩目^[1-7].传统的荧光材料在溶液中荧光量子效率高,但在聚集或薄膜状态下荧光效率下降,即聚集态荧光淬灭(Aggregation-caused quench, ACQ).这是因为固态时的分子间振动作用导致了非辐射衰变,或者是平面共轭生色团之间的相互作用增强形成了激基缔合物^[8].在有机光电器件的应用中,荧光材料往往需要以薄膜或其他聚集态形式存在,分子之间的聚集无法避免,这就导致器件的性能大幅降低.香港科技大学B. Z. Tang课题组^[9-10]首次发现1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基-噻咯在溶液中不发光或发光微弱,但在聚集状态下荧光增强的奇特现象.他们将这种与ACQ反常的发光现象称之为聚集诱导发光现象(AIE, aggregation induced emission). AIE现象的发现,有效的解决了荧光淬灭的问题.对于AIE现场的解释,研究人员提出了多种多样的观点:构象平面化(Conformational planarization)、激基缔合物(Excimer)的形成、J-聚集态的形成(J-aggregate formation)以及扭曲分子内电荷转移过程(TICT)等.目前,最受认可的理论是B Z Tang提出的分子内旋转受限制(restriction of intramolecular rotation, RIR)^[11-13]机理.

具有AIE现象的物质有多种,包括噻咯化合物、多芳基乙烯类化合物、吡喃型化合物、联苯型化合物,噻咯聚合物,聚三唑类等^[14-17].其中,噻咯类化合物由于其特殊的 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭结构,使得它拥有比其他五元环要低的LOMO能级,从而赋予其良好的电子亲和力和电子迁移率,使它们在电致发光领域具有巨大的应用前景^[18-20].本研究中,我们对3,4-二苯基-2,5-二苯基乙炔基三甲基硅硅杂环戊二烯的1,1位上进行不同的取代,研究衍生物的光谱性质以及聚集诱导荧光增强现象.

2 实验部分

2.1 原料与试剂

锂、氯化锌、萘、二(三苯基磷)二氯化钯[PdCl₂(PPh₃)₂]购于TCI公司可直接使用.

二甲基二苯乙炔硅烷,甲基苯基二苯乙炔硅烷,二苯基二苯乙炔硅烷的合成见参考文献[9]. 1-溴-4-(2-(三甲基硅)乙炔基)苯的合成见参考文献[21].

四氢呋喃(THF)购于武汉申试化工仪器网络有限公司,用金属钠干燥后以二苯甲酮作为指示剂,经蒸馏后使用.

2.2 材料的表征和测试仪器

¹H-MNR谱使用Agilent Technologies 400MR核磁共振仪在400 MHz下测试,氘代氯仿为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标.

UV/Vis吸收光谱使用PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis紫外光谱仪进行测试.

光致发光光谱(PL)使用Jobin-Yvan荧光光谱仪进行测试.

2.3 材料的合成

1,1-双甲基-3,4-二苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(DMTPS-TMES)、1-甲基-1,3,4-三苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(MPTPS-TMES)、1,1,3,4-四苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(DPTPS-TMES)的合成路线如图1所示.

2.3.1 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(DMTPS-TMES)的合成 称取萘(5.12 g, 40 mol)溶于除水的四氢呋喃(20 mL)中,在氮气气氛的保护下,向溶液中加入剪碎至细小颗粒的金属锂带(0.28 g, 40 mmol),室温反应3 h生成萘锂盐.将溶于四氢呋喃中的二甲基二苯乙炔硅烷(2.6 g, 10 mmol)缓慢滴加入萘锂溶液中,室温搅拌1 h后加冰浴使溶液降温至0℃.随后迅速将溶解在20 mL四氢呋喃中的ZnCl₂-TMEDA(10 g, 40 mmol)溶液加入反应液中,观察到溶液变为黑色的悬浮液,撤冰浴,反应1 h,溶液恢复至室温.随后加入1-溴-4-(2-(三甲基硅)乙炔基)苯(5.06 g, 20 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (200 mg, 0.3 mmol),升温至80℃,反应12 h.再加入盐酸(1 mol/L),三氯甲烷对反应液进行萃取,合并有机相,有机相用饱和盐水洗涤,随后用无水硫酸镁进行干燥,过滤,除去溶剂得到粗产物.次日,对粗产物混合溶剂(三氯甲烷/石油醚为1/8)柱层析分离提纯,得到针状黄绿色固体4.06 g,产率67%.

表征结果:¹H-MNR(400 MHz, CDCl₃), δ (TMS, 化学位移): 7.20(m, 4H, ArH), 6.98(m, 6H, ArH), 6.81(m, 4H, ArH), 6.74(m, 4H, ArH), 0.43(s, 6H, CH₃), 0.21(s, 18H, CH₃).

经¹H-MNR谱分析测试表明为目标产物.

2.3.2 1-甲基-1,3,4-三苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(MPTPS-TMES)的合成 反应步骤同上,产率73%.

表征结果: ^1H -MNR(400MHz, CDCl_3), δ (TMS, 化学位移): 7.56(d, $J=4\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.34(m, 3H, ArH), 7.09(d, $J=8\text{Hz}$, 4H, ArH), 6.09(m, 6H, ArH), 6.78(m, 4H, ArH), 6.73(d, $J=8\text{Hz}$, 4H, ArH), 1.84(s, 18H, CH_3), 0.73(s, 3H, CH_3).

经 ^1H -MNR谱分析测试表明为目标产物.

2.3.3 1,1,3,4-四苯基-2,5-双(4-(2-三甲基硅)乙炔基苯基)噻咯(DTPS-TMES)的合成

反应步骤同上,产率59%.

表征结果: ^1H -MNR(400MHz, CDCl_3), δ (TMS, 化学位移): 7.58(d, $J=8\text{Hz}$, 4H, ArH), 7.42(t, 2H, ArH), 7.32(t, 4H, ArH), 7.07(d, $J=8\text{Hz}$, 4H, ArH), 7.00(m, 6H, ArH), 6.82(m, 4H, ArH), 6.77(d, 4H, ArH), 1.83(s, 18H, CH_3).

经 ^1H -MNR谱分析测试表明为目标产物.

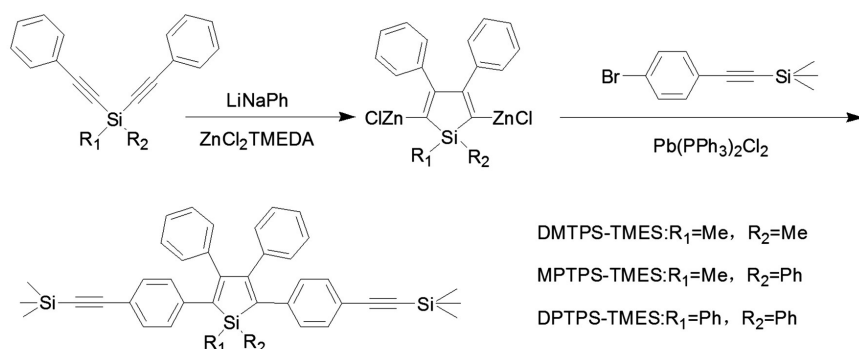


图1 噻咯分子DMTPS-TMES、MPTPS-TMES、DTPS-TMES的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of DMTPS-TMES, MPTPS-TMES and DTPS-TMES

2.4 纳米聚集体的制备

称取样品溶解在四氢呋喃中,向溶液中加入不良溶剂去离子水,在保证混合溶液中噻咯的浓度均为 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 前提下,配制四氢呋喃与去离子水的体积比例分别为100/0, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90的混合溶液.配制过程中,当混合溶剂中的水质量分数增加到一定程度($>60\%$)时,溶液由澄清变浑浊,由于水含量的增加,导致噻咯分子发生聚集,形成的纳米颗粒悬浮在溶剂中,随着水含量逐渐递增,浑浊现象更为明显.在室温下静置一段时间后,质量分数80%, 90%水的样品溶液中有絮状的黄绿色固体颗粒生成.

2.5 噻咯TLC薄层的制备

将DMTPS-TMES的THF溶液(2 mg/mL)涂覆在TLC板上,溶剂挥发干燥后就在TLC板上形成一层DMTPS-TMES薄层.

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图2为DMTPS-TMES、MPTPS-TMES、DTPS-TMES在不同比例的THF和水溶液中的紫外可见吸收光谱.化合物DMTPS-TMES在376 nm处有吸收峰,376 nm处为整个噻咯分子共轭体系的紫外吸收峰. MPTPS-TMES的最大吸收峰为383 nm,这

说明苯基的引入,提高分子的共轭程度,跃迁由 $\sigma-\sigma^*$ 变为 $\pi-\pi^*$ 跃迁,使得MPTPS-TMES的吸收峰明显红移.相比MPTPS-TMES,两个苯基的引入使得DTPS-TMES紫外吸收峰进一步红移390 nm.

随着混合溶液中不良溶剂百分比的增大,分子的吸收峰逐渐红移.当混合溶液中 H_2O 的质量分数增加到50%时,DMTPS-TMES分子的吸收峰出现明显红移,当 H_2O 的质量分数达到90%时,DMTPS-TMES的最大吸收峰是395 nm.随着不良溶剂水的增加,DMTPS-TMES在混合溶液中聚集成纳米颗粒,增强了分子内旋转受限以及分子间的共轭程度,导致分子的紫外吸收峰红移.在MPTPS-TMES和DTPS-TMES不同 H_2O 含量下吸收谱图,我们发现同样的现象.

3.2 3种噻咯分子聚集态诱导荧光发光效应(AIE)

图3为DMTPS-TMES、MPTPS-TMES、DTPS-TMES在不同比例的THF和水混合溶液中的荧光光谱.我们可以看到三种噻咯的四氢呋喃溶液的PL强度极弱,只能观察噪音很强的微弱PL发光峰.然而,将不良溶剂水加入到DMTPS-TMES的四氢呋喃溶液中,当水的比例小于60%时,溶液澄清且发光强度微弱.随着不良溶剂比例加大至60%以上时,DMTPS-TMES分子开始聚集,在溶剂中形

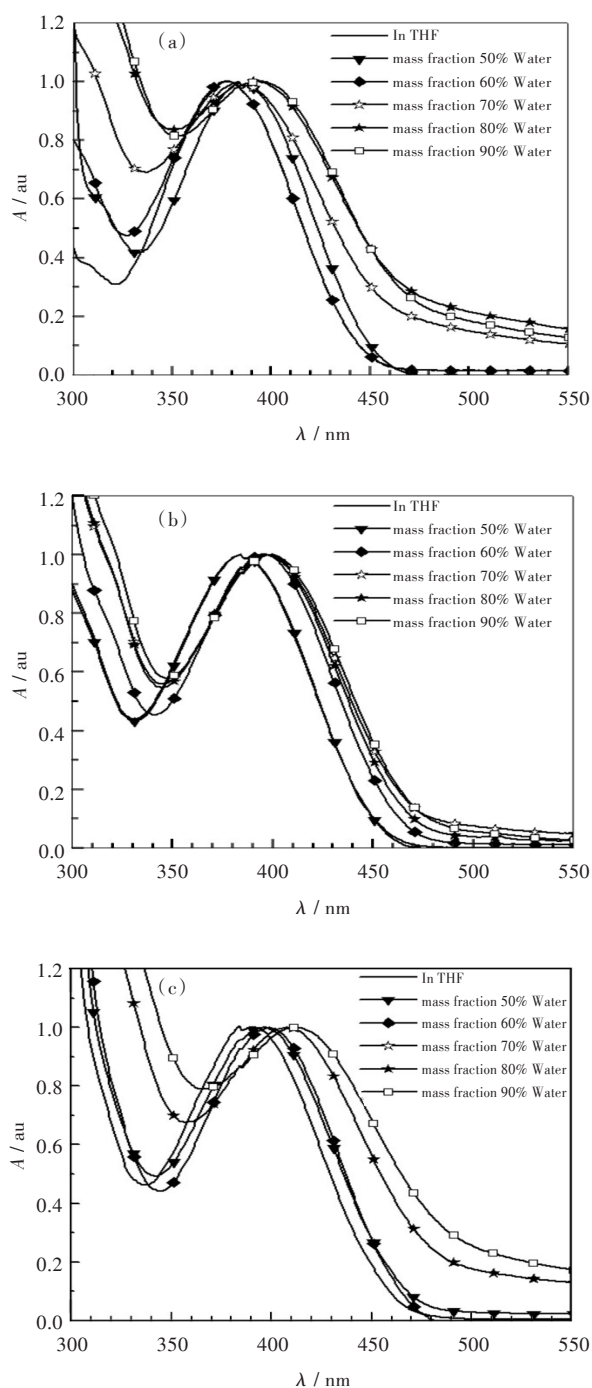


图2 (a) DMTPS-TMES, (b) MPTPS-TMES, (c) DPTPS-TMES在不同比例H₂O/THF混合溶液的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of (a) DMTPS-TMES, (b) MPTPS-TMES and (c) DPTPS-TMES in water/THF mixtures with different volume fractions of water

成微小的纳米颗粒. 此时, DMTPS-TMES纳米级悬浮颗粒的PL发光开始急剧增强. 在476 nm激发光的激发下, 发光峰位于500 nm. 混合溶剂中水质量分数增到70%时, 发光强度显著增大, 特别是水质量分数增加到90%时荧光强度发生了较大程度的增强, 这一现象说明DMTPS-TMES具有典型的聚集诱导发光特性, 可作为新型的聚集态发光材料.

对这一现象合理的解释为: 溶解在良溶剂四氢呋喃的DMTPS-TMES分子, 分子中以单键相连在噻咯中心的外围取代基, 在溶剂分子的作用下可以绕单键自由旋转, 消耗了激发态能量, 形成非辐射衰变渠道, 淬灭DMTPS-TMES分子发光. 水作为不良溶剂, 当加入比例大于50%时, 部分DMTPS-TMES分子发生聚集, 形成纳米颗粒, 阻碍了噻咯环2,3,4,5位上的官能团自由协同旋转, 导致分子在激发态下发光. DMTPS-TMES分子的聚集程度随着混合溶剂中水的比例逐步增加而增大, 同样增大了基团自由旋转受限程度, 导致分子的发光强度逐步增强. MPTPS-TMES、DPTPS-TMES两种化合物呈现出同样的规律, 它们同样具有聚集诱导发光效应(AIE). 混合体系中水质量分数为90%时, DMTPS-TMES, MPTPS-TMES, DPTPS-TMES的荧光强度分别是8 044、5 749、4 980. 其主要原因是噻咯环上1,1位苯基的引入, 在溶剂分子的作用下, 与2,3,4,5位的官能团自由协同旋转, 进一步淬灭溶液的荧光, 使得发光强度减弱.

3种噻咯分子DMTPS-TMES, MPTPS-TMES, DPTPS-TMES的最大发射波长依次为500、505、513 nm. π 电子共轭体系的分子具有刚性结构和平面结构的特点, 增大 π 电子共轭程度和分子平面度, 荧光波谱向长波方向移动.

3.3 DMTPS-TMES, MPTPS-TMES, DPTPS-TMES对有机溶剂的荧光响应

噻咯小分子在良性溶液中几乎没有荧光, 但在聚集状态下荧光量子产率大幅提高, 发光显著增强. 将噻咯分子涂覆在薄层层析板上同样可产生很强的荧光, 但当薄层层析板暴露于有机溶剂(二氯甲烷)气氛中, 荧光被淬灭, 离开有机溶剂气氛, 荧光再次恢复, 这一可逆且可多次重复的过程称为荧光响应.

室温下DMTPS-TMES、MPTPS-TMES、DPTPS-TMES薄层在空气和二氯甲烷蒸汽中的荧光响应如图4所示. 如图4所示, 在空气中, DMTPA-TMES薄层经紫外光激发后发出强烈的蓝绿光. 而在二氯甲烷气氛中, DMTPA-TMES的荧光被完全淬灭了, 离开有机溶剂气氛, 荧光再次恢复. DMTPAS的这种性质在溶剂蒸汽检测方面有着巨大的应用潜力和发展前途. MPTPA-TMES和DPTPA-TMES的荧光响应现象与DMTPA-TMES相类似.

荧光响应实验有效的证明了噻咯分子在聚集态下能产生明显的荧光效果, 在空气气氛下噻咯分子发生聚集导致荧光增强, 而在良溶剂(二氯甲

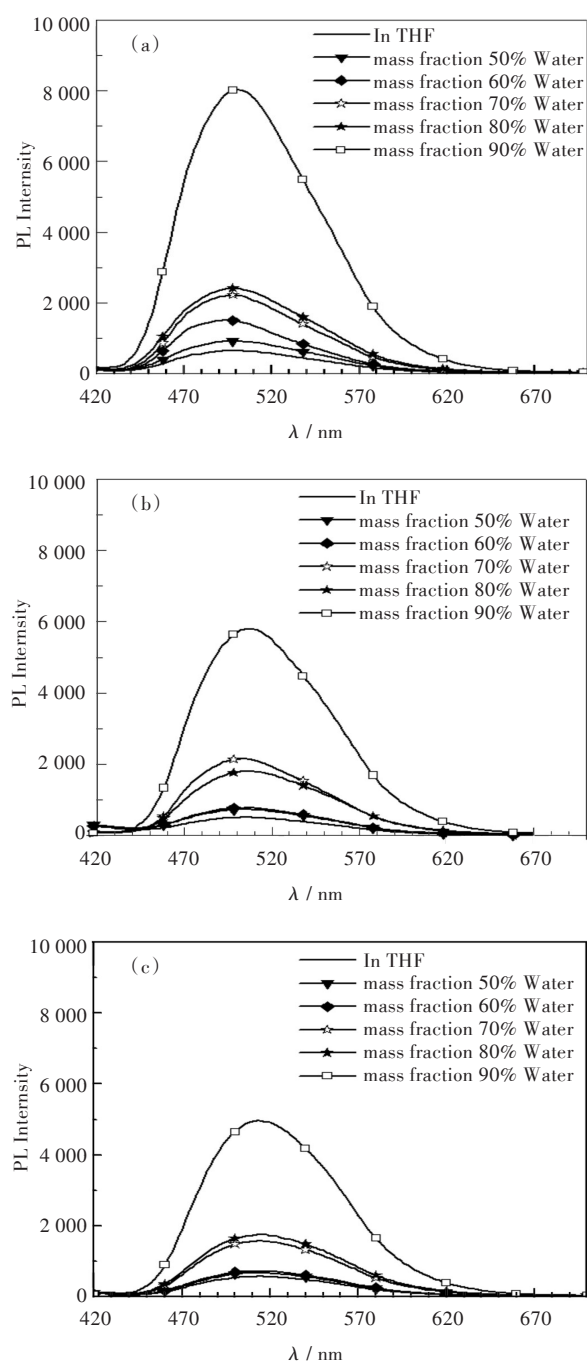


图3 噻咯分子的在不同比例 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶液的荧光光谱:(a)DMTPAS;(b)MPTPAS;(c)DPTPAS

Fig. 3 Photoluminescence spectra of (a) DMTPS-TMES, (b) MPTPS-TMES and (c) DPTPS-TMES in water/THF mixtures with different volume fractions of water

烷)气氛下,由于二氧化碳分子渗透在噻咯薄层的表面,活化噻咯取代基的旋转,其荧光淬灭,再一次验证了噻咯分子典型的AIE现象。

笔者发现三种化合物DMTPS-TMES、MPTPS-TMES、DPTPS-TMES在其它的良溶剂例如氯仿、甲苯、四氢呋喃等中同样存在相同的现象,能够实现对多种有机气体的检测。

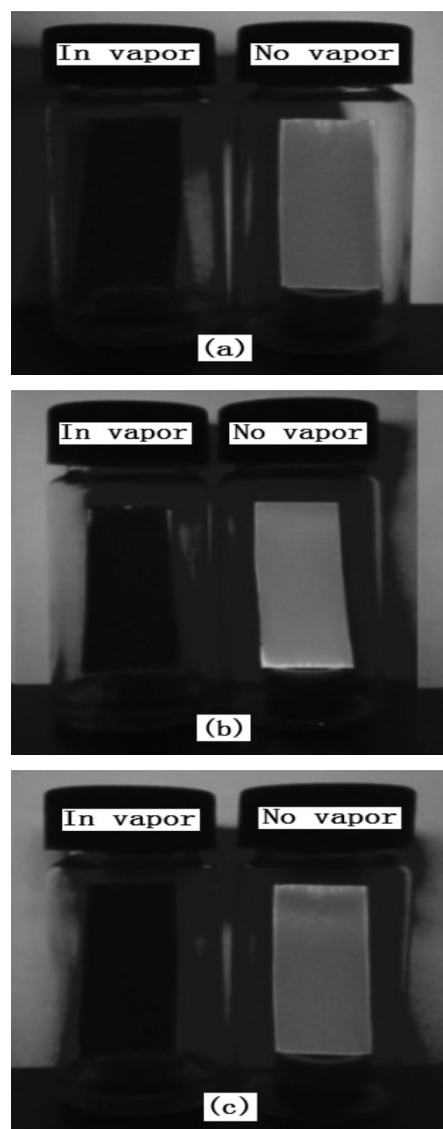


图4 室温下(a)DMTPS-TMES、(b)MPTPS-TMES、(c)DPTPS-TMES薄层在空气和二氯甲烷蒸汽中的荧光响应
Fig. 4 On-off fluorescence switching of (a) DMTPS-TMES, (b) MPTPS-TMES and (c) DPTPS-TMES thin layer developed on the TLC plate without vapor and in vapor (dichloromethane) under UV light (365 nm) illumination at room temperature

4 结 语

本研究采用Pd催化偶合反应成功地合成出了三种新型的AIE活性化合物DMTPS-TMES、MPTPS-TMES、DPTPS-TMES,并对其结构和光谱性能进行了表征和研究。与多数传统的荧光生色团发光特性相反,这种噻咯小分子具有聚集诱导发光现象,它们在稀溶液中荧光微弱,但在聚集态下,伴随着荧光量子产率的大幅提高,荧光强度急剧增大。涂覆在薄层层析板上的噻咯分子同样呈现明亮的荧光发射现象,但暴露在有机溶剂气氛

下会导致荧光淬灭,离开有机溶剂气氛,荧光再次恢复.实验结果表明,抑制噻咯环上官能团的转动能够有效禁止分子激发态无辐射跃迁,使得荧光增强.

参考文献:

- [1] PALILIS L C, MURATA H, UCHIDA M, et al. High efficiency molecular organic light-emitting diodes based on silole derivatives and their exciplexes [J]. *Organic electronics*, 2003, 4(2/3): 113–121.
- [2] ZHU X H, PENG J, CAO Y, et al. Solution-processable single material molecular emitters for organic light-emitting devices [J]. *Chemical society reviews*, 2011, 40(7): 3509–3524.
- [3] YOKOYAMA D. Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes [J]. *Journal of materials chemistry*, 2011, 21(48): 19187–19202.
- [4] JI E K, PARK S Y. Advanced organic optoelectronic materials: harnessing excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process [J]. *Advanced materials*, 2011, 23(32): 3615–3642.
- [5] CHENG Y J, YANG S H, HSU C S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications [J]. *Chemical reviews*, 2009, 109(13): 5868 – 5923.
- [6] HAINS A W, LIANG Z Q, WOODHOUSE M A, et al. Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells [J]. *Chemical reviews*, 2010, 110(11): 6689–6735.
- [7] LI C, LIU M Y, PSCHIRER N G, et al. Polyphenylene-based materials for organic photovoltaics [J]. *Chemical reviews*, 2010, 110(11): 6817–6855.
- [8] HONG Y, LAM J W Y, TANG B Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications [J]. *Chemical communications*, 2009, 29(29): 4332–4353.
- [9] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chemical communications*, 2001, 18(18): 1740–1741.
- [10] TANG B Z, ZHAN X W, YU G, et al. Efficient blue emission from siloles [J]. *Journal of materials chemistry*, 2001, 11(12): 2974–2978.
- [11] TONG H, DONG Y Q, Häussler M, et al. Tunable aggregation-induced emission of diphenyldibenzofulvenes [J]. *Chemical communications*, 2006, 10(10): 1133–1135.
- [12] DONG Y Q, LAM J W Y, QIN A, et al. Aggregation-induced and crystallization-enhanced emissions of 1, 2-diphenyl-3, 4-bis(diphenylmethylene)-1-cyclobutene [J]. *Chemical communications*, 2007, 43(31): 3255–3257.
- [13] QIN A J, LAM J W Y, MAHTAB F, et al. Pyrazine luminogens with “free” and “locked” phenyl rings: Understanding of restriction of intramolecular rotation as a cause for aggregation-induced emission [J]. *Applied physics letters*, 2009, 94(25): 253–308.
- [14] CHEN J W, LAW C C W, LAM J W Y, et al. Synthesis, Light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1, 1-substituted 2, 3, 4, 5-tetraphenylsiloles [J]. *Chemistry of materials*, 2003, 15(7): 1535–1546.
- [15] CHEN J W, PENG H, LAW C C W, et al. Hyperbranched poly(phenylenesilolene)s: synthesis, thermal stability, electronic conjugation, optical power limiting, and cooling-enhanced light emission [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(12): 4319–4372.
- [16] AN B K, LEE D S, LEE J S, et al. Strongly fluorescent organogel system comprising fibrillar self-assembly of a trifluoromethyl-based cyanostilbene derivative [J]. *Journal of the American chemical society*, 2004, 126(33): 10232 – 10233.
- [17] 王筱梅, 杨平, 施琴芬, 等. 四(4, 4, 4, 4-N, N-二乙胺基)四苯乙烯光致发光与分子的构象效应 [J]. *化学学报*, 2003, 61(10): 1646–1652.
WANG X M, YANG P, SHI Q F, et al. Study on photoluminescence behavior and conformation effects of tetrakis-(4, 4, 4, 4-N, N-diethylamino) terphenyl ethylene [J]. *Acta chimica sinica*, 2003, 61(10): 1646–1652.
- [18] CHAN L H, LEE R H, HSIEH C F, et al. Optimization of high-performance blue organic light-emitting diodes containing tetraphenylsilane molecular glass materials [J]. *Journal of the American chemical society*, 2002, 124(22): 6469 – 6479.
- [19] SARTIN M M, BOYDSTON A J, PAGENKOPF B L, et al. Electrochemistry, spectroscopy, and electrogenerated chemiluminescence of silole-based chromophores [J]. *Journal of the American chemical society*, 2006, 128(31): 10163 – 10170.
- [20] LIU J Z, ZHONG Y C, LU P, et al. Hyperbranched conjugated polysiloles: synthesis, structure, aggregation-enhanced emission, multicolor fluorescent photopatterning, and superamplified detection of explosives [J]. *Journal of the American chemical society*, 2005, 127(25): 9071 – 9078.
- [21] YAMAGUCHI S, ENDO T, UCHIDA M, et al. Toward new materials for organic electroluminescent devices: synthesis, structures, and properties of a series of 2, 5-diaryl-3, 4-diphenylsilole [J]. *Chemistry—a European journal*, 2000, 6(9): 1683 – 1692.