

分类号：     O641.3    

单位代码：     10335    

密 级：     公开    

学 号：     11837073    

# 浙江大学

## 博士学位论文



中文论文题目： 含萸稠环芳烃的构建和性质研究

英文论文题目： Construction and Properties of Azulene-

Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

申请人姓名：     王上上    

指导教师：     刘志常    

合作导师：                     

专业名称：     化学    

研究方向：     超分子化学    

所在学院：     化学系    

论文提交日期     2021年6月

# 含萘稠环芳烃的构建和性质研究



论文作者签名: 王上上

指导教师签名: 刘志章

论文评阅人 1: \_\_\_\_\_

评阅人 2: \_\_\_\_\_

评阅人 3: \_\_\_\_\_

评阅人 4: \_\_\_\_\_

评阅人 5: \_\_\_\_\_

答辩委员会主席: 刘俊秋/教授/杭州师范大学

委员 1: 黄飞鹤/教授/浙江大学

委员 2: 王鸿飞/教授/西湖大学

委员 3: 杨丹/教授/西湖大学

委员 4: 张鑫/教授/西湖大学

委员 5: \_\_\_\_\_

答辩日期: 2022年6月9日

Construction and Properties of Azulene-Containing  
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons



Author's signature: Shangshang Wang

Supervisor's signature: Shichang Liu

External Reviewers:

---

---

---

---

---

Examining Committee Chairperson:

Liu, Junqiu/Professor/Hangzhou Normal University

Examining Committee Members:

Huang, Feihe/Professor/Zhejiang University

Wang, Hongfei/Professor/Westlake University

Yang, Dan/Professor/Westlake University

Zhang, Xin/Professor/Westlake University

---

Date of oral defense: June 09, 2022

## 浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得浙江大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：王上上 签字日期：2022年6月10日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：王上上

导师签名：

刘麦蒂

签字日期：2022年6月10日

签字日期：2022年6月13日

## 致谢

行文至此，代表四年的博士求学路也即将画上句号，回首过往，心中感慨万千。在论文完成之际，谨向所有给予我生活和实验上关心和帮助的人表示最诚挚的感谢！

本论文和课题工作是在我的导师刘志常老师的精心指导下完成的。作为刘老师的第一届学生，在此衷心感谢刘老师这四年来对我科研工作的悉心指导和科研能力的用心培养，刘老师严谨的科研态度将使我受益终生。

感谢课题组的梁益民博士、吴林、唐敏、蒋亮、刘佳莉、边丽芳、汤政斌、李长涛等兄弟姐妹对我实验和生活上的帮助，是你们营造了良好的课题组氛围，大家互相帮助，共同进步，一起走过博士期间每一个春夏秋冬。在这里衷心祝愿大家以后的学习、实验与生活都称心如意，也希望大家的友谊地久天长。

在此我也要感谢博士期间的舍友方明明，虽然大家都很忙，平常交流的时间不算多，但是你对于我的生活的帮助我都铭记于心。

感谢浙江大学-西湖大学联合培养项目，让我可以同时接触和学习到两所学校的学术氛围，在浙江大学的上课的时光以及在西湖大学做实验的日子都是我以后生命中美好的回忆。

感谢我的父母，求学二十多年，感谢你们在背后默默支持与鼓励，也感激你们对我的包容，让我可以有足够的勇气面对生活与学业的困难。同时感谢我的女朋友李淼博士，谢谢你这几年来的陪伴与照顾。

感谢西湖大学理学院办公室的各位老师在学习上的答疑解惑，同时感谢理学院分析测试平台的各位老师实验方面的支持。

衷心希望各位万事顺心，一切顺利。

王上上

2022年5月于杭州

## 中文摘要

石墨烯作为最著名的二维材料之一，以其独特的电子和机械性能受到科学家们的广泛关注。大规模的石墨烯样品经常带有拓扑缺陷，如五元环、七元环、八元环等。这些缺陷通常由碳碳键的重排引起，显著影响着石墨烯的物理化学性质，包括导电性、化学稳定性、机械强度和磁性等。

萘是苯的非交替同分异构体，属于石墨烯片段中常见的缺陷形式。萘作为一种典型的非交替稠环芳烃（PAHs），具有独特的物理化学性质，包括 1.08 D 的分子偶极矩、较低的 HOMO-LUMO 能隙和反 Kasha 规则的荧光发射。这些独特的物理化学性质促使化学家开发了多种以萘为结构单元的功能材料，如多重刺激响应材料、近红外检测分子及半导体器件等。萘单元还被广泛引入到 PAHs 中，用来调节它们的电子结构及构象，并影响 PAHs 的化学稳定性，为进一步理解石墨烯缺陷的性质提供理论与实验基础。由于合成方法的限制，已报道的含萘 PAHs 的数量非常有限，如何发展更高效萘的合成方法以及挑战合成更多含萘拓扑结构的 PAHs 是本领域亟需解决的问题。本文的研究工作包括开发高效合成萘单元的方法，并利用该方法精准构建多种含萘单元的新型 PAHs，研究其光电性质及芳香性。具体分为以下三个部分：

在第二章中，我们通过逆合成分析发现萘骨架可通过芳基环戊二烯和邻卤代芳基醛之间的两步[4+3]环化进行高效地构建。我们以芳基取代环戊二烯与邻卤代芳基醛为底物，通过先脱水缩合后钯催化偶联两步合成了三种含萘的 PAHs: **DBA**、**BDA1** 和 **NDA**，它们的非平面七元环导致了分子结构的扭曲。这三种 PAHs 在 500 nm 以上的较弱吸收可以归因于  $S_0 \rightarrow S_1$  的跃迁，与单体萘的特征吸收峰相似。**DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 可以被三氟乙酸质子化，同时伴随吸收红移和荧光增强，其中质子化的 **BDA1** 可发射出 823 nm 的近红外荧光，这在 PAHs 中非常少见。理论计算证明 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 上的五元环的芳香性均大于七元环。以上研究结果表明该方法可精准高效地构筑含萘 PAHs。

在第三章中，我们合成了含两个萘单元的并五苯异构体 **BDA1** 和 **BDA2**。**BDA1** 和 **BDA2** 两端的萘单元分别通过 *trans* 和 *cis* 方式连接，单晶均为 S 型结构，其中 **BDA2** 存在一对外消旋体。**BDA1** 和 **BDA2** 在氯仿溶液中为黄色且几乎不发荧光，但在三氟乙酸作用下，溶液变为深蓝色并发出近红外荧光。理论

计算表明, **BDA1** 和 **BDA2** 具有类似的芳香性特征, 各向磁感应电流密度 (ACID) 图显示两者均存在全局芳香性。理论计算表明 **BDA1** 和 **BDA2** 具有相近的 HOMO 能级, 但 **BDA2** 的 LUMO 能级大于 **BDA1**, 这表明 **BDA2** 具有相对较好的稳定性。因此尽管共轭体系大小一致, 但基团排布方式的不同影响了 **BDA1** 和 **BDA2** 的分子能隙和稳定性。

在第四章中, 我们以叔丁基三聚茛为模板分子, 在苯环上引入硼酸酯基团, 然后通过两步串联方法一锅得到含有三个萘的非苯环稠环芳烃 **BTA**。**BTA** 具有良好的溶解性和化学稳定性, 在氯仿溶液中显示出黄色荧光, 其斯托克斯位移达到 115 nm, 这表明其具备作为荧光探针的潜力。**BTA** 的单晶结构中存在 *PPM* 和 *MMP* 两种异构体, 但其较低翻转能垒使我们不能通过手性拆分得到它的单一手性化合物。通过键长分析发现, **BTA** 分子中的键长表现出单双键交替的特征, 表明 **BTA** 分子中的萘单元的芳香性较弱。当使用  $\text{NO}\cdot\text{BF}_4$  与 **BTA** 反应时, 得到的产物为三硝基化合物 **BTA-NO<sub>2</sub>**, 而不是预期的氧化产物。

综上, 本论文的研究结果为设计合成含萘 PAHs 提供了新的方法, 也为理解含萘 PAHs 的性质提供了实验基础。

**关键词:** 萘, 稠环芳烃, 芳香性, 酸致变色, 非交替异构体

## ABSTRACT

As one of the most famous two-dimensional materials, graphene has attracted extensive attention of scientists for its unique electronic and mechanical properties. Large-scale graphene samples often have topological defects, such as five-membered, seven-membered, and eight-membered rings. The generation of these defects is usually caused by the rearrangement of carbon-carbon bonds, which significantly affects the physicochemical properties of graphene, including electrical conductivity, chemical stability, mechanical strength, and magnetic properties.

Azulene is a nonalternant isomer of naphthalene, and also one of the defective units commonly observed in graphene fragments. Azulene, as a typical nonalternant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), possesses unique physicochemical properties, including its molecular dipole moment of 1.08 D, narrow HOMO-LUMO energy gap, and anti-kasha fluorescence emission. These unique physicochemical properties have prompted chemists to develop many functional materials with azulene as the structural unit, such as multiple-response stimulatory materials, near-infrared detection molecules, and semiconductor devices. Azulene units have also been widely introduced into PAHs to regulate their electronic structure and conformation, and influence the chemical stability of PAHs, providing theoretical and experimental basis for further understanding the nature of graphene defects. Due to the limitation of synthetic methods, the number of reported azulene-containing PAHs is very limited. How to develop more efficient azulene synthesis methods and to synthesize more topological structures of azulene-containing PAHs is an urgent problem to be solved in this field. The research focuses mainly on the development of a novel and efficient method for the synthesis of PAHs containing azulene units, and the content includes the following three parts:

In the second chapter, we found by retrosynthetic analysis that the two-step [4+3] cyclization between aryl-substituted cyclopentadiene and *ortho*-haloaryl aldehyde can efficiently construct the azulene skeleton. Three kinds of PAHs containing azulene, **DBA**, **BDA1**, and **NDA**, have been synthesized by dehydration condensation and



palladium-catalyzed coupling, starting from aryl-substituted cyclopentadiene and *ortho*-haloaryl aldehyde, their nonplanar seven-membered rings lead to distortions in the molecular structure. The weak absorption of **DBA**, **BDA**, and **NDA** above 500 nm can be attributed to the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition, which is similar to the characteristic absorption of pristine azulene. **DBA**, **BDA1**, and **NDA** can be protonated by trifluoroacetic acid, accompanied by redshift in absorption and enhanced fluorescence, in which protonated **BDA1** emits near-infrared fluorescence at 823 nm, which is very rare in PAHs. Theoretical calculations prove that the five-membered rings exhibit stronger aromaticity than the seven-membered rings. These results indicate that the method can be used to construct azulene PAHs accurately and efficiently.

In the third chapter, we synthesized the pentacene isomers **BDA1** and **BDA2** containing two azulene units. At both ends of **BDA1** and **BDA2** are connected by *trans* and *cis* azulene units, respectively. The single crystals are all S-type structures, and **BDA2** has a pair of racemates. **BDA1** and **BDA2** are yellow color in chloroform solution which show almost no fluoresce emission, but turn dark blue and emit near-infrared fluorescence in the protonated states. **BDA1** and **BDA2** have similar aromatic properties, and Anisotropy of the Current Induced Density(ACID) plots show the presence of global aromaticity in both. Theoretical calculations show that **BDA1** and **BDA2** have similar HOMO energy levels, but the LUMO energy level of **BDA2** is larger than that of **BDA1**, which indicates that **BDA2** has relatively good stability. Therefore, although the conjugated system of **BDA1** and **BDA2** are the same, the difference in group arrangement affects the molecular energy gap and stability.

In the fourth chapter, we used *tert*-butyl tri-indene as a template molecule, introduced borate group to the benzene ring, and obtained non-benzene polycyclic aromatic **BTA** containing three azulenes in one pot by two-step tandem method. **BTA** has good solubility and chemical stability, and shows yellow fluorescence in chloroform solution, and its Stokes shift reaches 115 nm, which indicates its potential as a fluorescent probe. Two enantiomers possessing mirror-symmetrical *PPM* and *MMP* conformations, respectively, could be observed in the single-crystal X-ray superstructure of **BTA**, but its low energy inversion barrier prevented us to obtain its

pure enantiomers. Bond length analysis shows that the bond lengths of **BTA** molecules alternate between single and double bonds, indicating that the aromatic character of the azulene unit in **BTA** molecules is weak. When  $\text{NO}\cdot\text{BF}_4$  was used to react with **BTA**, **BTA-NO<sub>2</sub>** was highly regioselectively obtained instead of the expected oxidation product.

In summary, the results of this thesis afford a new method for designing the synthesis of azulene PAHs, and provide the experimental basis for understanding the properties of azulene PAHs.

**Keywords:** Azulene, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Aromaticity, Acidochromic, Nonalternant Isomers

## 目录

致谢.....	I
中文摘要 .....	II
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>IV</b>
目录.....	<b>VII</b>
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 引言.....	1
1.2 萘的发现、合成及结构特点.....	2
1.2.1 萘的发现和结构特点.....	2
1.2.2 萘及其衍生物的制备.....	3
1.3 含萘 PAHs 的合成研究进展.....	5
1.3.1 以萘为模板的合成策略.....	5
1.3.2 利用 Scholl 反应构建含萘 PAHs 的方法 .....	10
1.3.3 其他将萘引入 PAHs 的合成策略 .....	14
1.3.4 使用表面合成构建含萘 PAHs 的方法 .....	18
1.4 萘的应用.....	22
1.4.1 萘在生物显像中的应用.....	22
1.4.2 萘在刺激响应材料中的应用.....	24
1.4.3 萘在有机场效应晶体管中的应用.....	25
1.4.4 萘在太阳能电池中的应用.....	28
1.5 小结.....	30
1.6 参考文献.....	30
<b>第二章 含多个萘单元的稠环芳烃的模块化构建.....</b>	<b>42</b>
2.1 引言.....	42
2.2 实验部分.....	43
2.2.1 实验试剂与仪器.....	43

2.2.2 化合物合成.....	44
2.2.3 化合物分析测试方法.....	50
2.3 结果与讨论.....	51
2.3.1 目标化合物的合成与表征.....	51
2.3.2 单晶数据.....	52
2.3.3 酸致变色与发光现象的研究.....	57
2.3.4 电化学性质.....	61
2.3.5 理论计算.....	63
2.3.6 化合物芳香性讨论.....	66
2.4 本章小结.....	68
2.5 附录.....	69
2.6 参考文献.....	84
<b>第三章 嵌入两个萘单元的并五苯异构体的合成及其性能研究.....</b>	<b>88</b>
3.1 引言.....	88
3.2 实验部分.....	89
3.2.1 实验数据与仪器.....	89
3.2.2 化合物合成.....	90
3.2.3 化合物分析测试方法.....	92
3.3 结果与讨论.....	93
3.3.1 目标化合物的合成与表征数据讨论.....	93
3.3.2 单晶数据讨论.....	94
3.3.3 酸致变色与发光现象研究.....	96
3.3.4 电化学性质.....	98
3.3.5 理论计算.....	99
3.3.6 芳香性讨论.....	102
3.4 本章小结.....	103
3.5 附录.....	104
3.6 参考文献.....	110
<b>第四章 一步构建含有三个萘结构的稠环芳烃及其性质研究.....</b>	<b>113</b>

---

4.1 引言.....	113
4.2 实验部分.....	114
4.2.1 实验试剂与仪器.....	114
4.2.2 化合物的合成.....	115
4.2.3 化合物分析与测试方法.....	117
4.3 结果与讨论.....	118
4.3.1 BTA 的合成与讨论.....	118
4.3.2 单晶结构讨论.....	119
4.3.3 NO•BF <sub>4</sub> 氧化 BTA 探索.....	122
4.3.4 光物理和电化学性质讨论.....	125
4.3.5 理论计算与芳香性讨论.....	129
4.4 小结.....	134
4.5 附录.....	134
4.6 参考文献.....	145
<b>第五章 总结与展望 .....</b>	<b>148</b>
5.1 论文总结.....	148
5.2 工作展望.....	149
<b>作者简历 .....</b>	<b>150</b>
<b>攻读博士期间发表的学术论文 .....</b>	<b>151</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

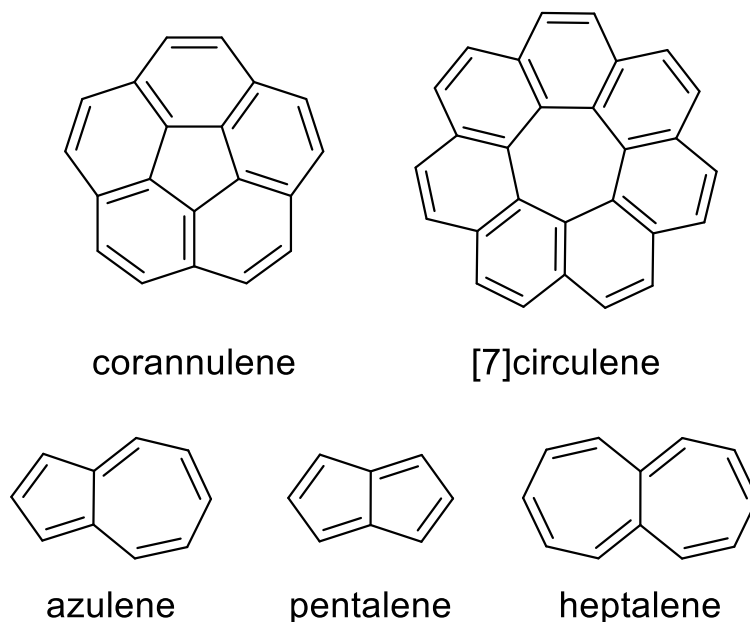
长期以来，碳材料被分为三种形式：无定形碳、石墨和金刚石。随着 1985 年富勒烯 ( $C_{60}$ ) 的发现，碳材料科学走进了全新的时代。二维层状结构的石墨烯经过长期的理论研究，于 2004 年得到分离并表征。石墨烯是由完全共轭  $sp^2$  碳紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构组成，这些高结晶度纳米碳化合物具有低密度和高表面积等特点，同时还具有特殊的电子和光学特性<sup>[1-2]</sup>，是新颠覆材料的技术起点<sup>[3]</sup>。然而石墨烯是一种没有带隙的半金属材料，无法直接用于电子产品，这使得找到一种打开石墨烯纳米电子学带隙的方法具有重要意义<sup>[4]</sup>。

研究报道的改变石墨烯性能的方法有以下几种。一种方法是将电子限制在局部的石墨烯纳米带 (GNR) 中，GNR 的边缘结构影响了石墨烯片段的共轭体系，改变了石墨烯的电子结构而表现出有限的带隙<sup>[5-6]</sup>。另一种方法是用氮、硫或硼等杂原子取代碳原子，即杂原子掺杂，也被认为是改善石墨烯性能的有效手段<sup>[7-8]</sup>。此外，在石墨烯表面引入缺陷也是影响石墨烯电子结构的一种途径。通过将五边形、七边形或者八边形引入到纳米石墨烯片段中可导致其显示正曲率或者负曲率的形状，从而展示出不同的物理化学性质<sup>[9-11]</sup>。

拓扑缺陷可以通过电子照射引入石墨烯及其相关 2D 材料中，也可在高温生长过程中形成<sup>[10]</sup>。尽管相关研究越来越多，但石墨烯的缺陷性质仍然没有被很好地理解，特别是拓扑缺陷对石墨烯光学、电子学和磁性的影响<sup>[12]</sup>。因此，在稠环芳烃 (PAHs) 中引入非苯结构并研究其物理化学性质对理解石墨烯缺陷起着重要作用。

在非六元环纳米碳框架中，最被广泛研究的是包含五元环和七元环的结构。如富勒烯的最小组成单元，已被广泛报道的碗烯 (corannulene)。碗烯为碗型正曲率结构，中间的五元环结构可以接受电子形成芳香环戊二烯负离子，以稳定阴离子<sup>[13]</sup>。与五元环结构不同，七元环嵌入的碳纳米带，如 [7] 圈烯 ([7]circulene) 等<sup>[14]</sup>，通常为负曲率的非平面结构。此外，萸 (azulene)、戊搭烯 (pentalene)<sup>[15]</sup>和庚搭烯 (heptalene)<sup>[16]</sup>等非交替芳烃也越来越引起科学家们的重视 (Figure 1.1)。

萸作为经典的非交替芳烃，因其独特的  $\pi$  体系化学结构与性质，在功能材料方面已有很多应用。本章主要对萸的研究背景、合成以及在功能性有机材料方面的潜在应用进行阐述。



**Figure 1.1.** Representative non-benzenoid pentagon and heptagon-containing nanocarbon structure

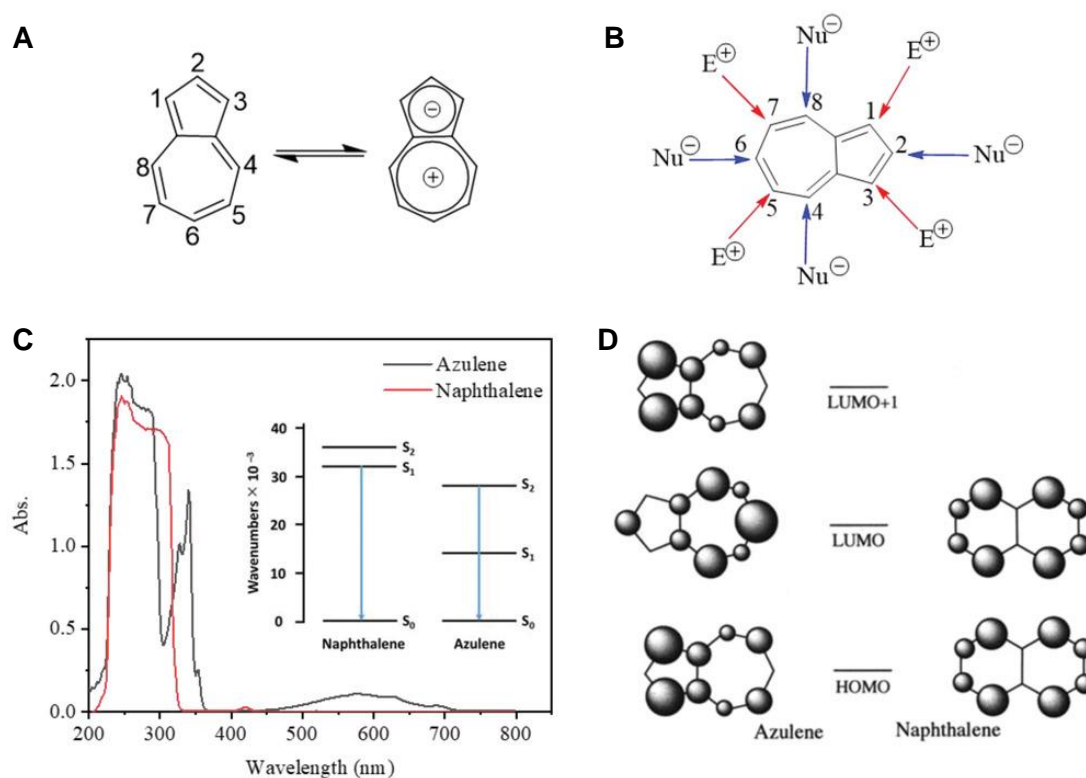
## 1.2 萸的发现、合成及结构特点

### 1.2.1 萸的发现和结构特点

萸 (ào) 最早出自诗经《豳风·七月》：“六月食郁及萸，七月亨葵及菽”。意为野葡萄。其英文化学名称 azulene 源自西班牙语中的蓝色 (azul)。早在 20 世纪以前，萸的衍生物——愈创萸就从洋甘菊分离得到，它独特的蓝色很快吸引了化学家们的注意<sup>[17-18]</sup>。直到 1936 年，经过多次尝试，Plattner 和 Pfau 最终成功合成了萸，为后续的研究奠定了基础<sup>[19]</sup>。

萸的化学式为  $C_8H_{10}$ ，是萘的同分异构体，两者均是  $10\pi$  体系芳香化合物。萸结构中包括了一个五元环和一个七元环。紫外吸收光谱显示，萸的最大吸收峰在 312 nm，而萸的最大吸收峰的位置在 585 nm，从外观来看，萸是白色固体，而萸单体为深蓝色固体<sup>[20]</sup>。从计算的分子轨道能级图来看，萸具有非镜像的分子轨道，它的 HOMO 能级主要分布在分子的奇数位点，而 LUMO 轨道能级主

要分布在偶数位点，且这种重叠性较低的 HOMO-LUMO 轨道导致第一激发能之间电子相互排斥能减少，使其具有较窄的带隙，从而单体呈现为蓝色<sup>[21-22]</sup>。萹是具有强偶极矩的分子，其共振结构中七元环带正电，五元环带负电，偶极矩为 1.08D<sup>[23]</sup>。此外，萹还是第一个被发现具有反 Kasha 规则的化合物。我们知道在 Kasha 规则中，荧光大部分是从最低的单线态激发态  $S_1$  回到基态  $S_0$  所发射出来的光，磷光是从最低三线态激发态  $T_1$  回到基态  $S_0$  所发射出来的光。但萹的荧光是从单线态激发态的高能级  $S_2$  直接回到  $S_0$  (Figure 1.2)。萹五元环上富电子，可以与质子反应，五元环碳从  $sp^2$  变成  $sp^3$ ，七元环变为卓鎂正离子<sup>[20]</sup>。这些独特的物理化学性质促使萹被应用于有机功能材料，如多重响应的刺激材料、近红外检测分子以及半导体器件等<sup>[24-27]</sup>。



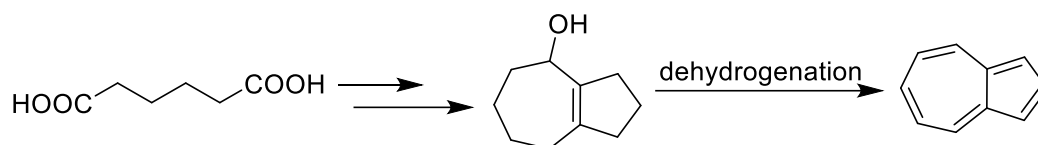
**Figure 1.2.** (A) Azulene and its resonance structure. (B) Reactivity of different positions of azulene. (C) UV-vis spectra of azulene and naphthalene. (D) Probability that the electrons are in the highest occupied MO, lowest unoccupied MO (LUMO), and LUMO+1 orbital of azulene and naphthalene<sup>[20]</sup>

### 1.2.2 萹及其衍生物的制备

萹作为  $10\pi$  体系的芳香化合物，虽然芳香性不如苯和萘，但大部分含萹的衍生物都相对稳定。单体萹的首次合成由 Plattner 和 Pfau 在 1937 年报道<sup>[19]</sup>。然

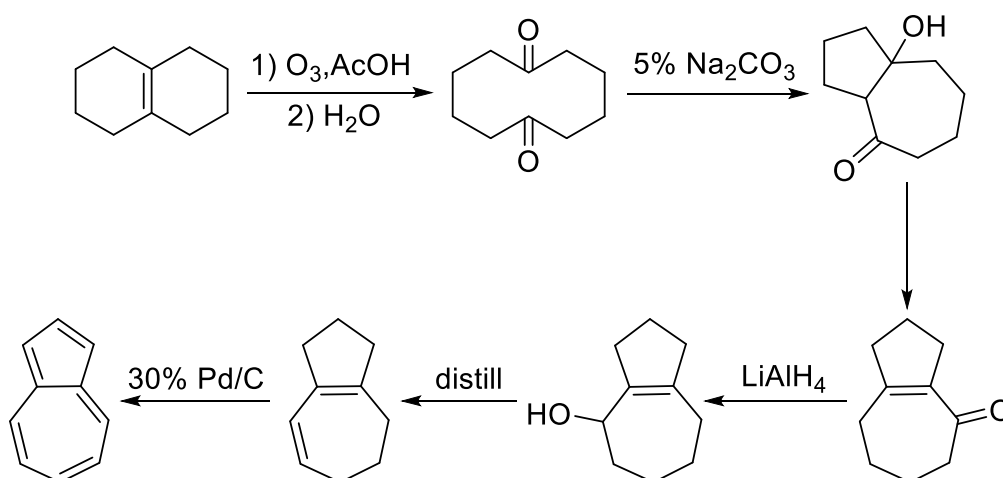


而，由于在合成过程中复杂的脱氢步骤导致产品收率较低，因此该方法适应性不足（Figure 1.3）。



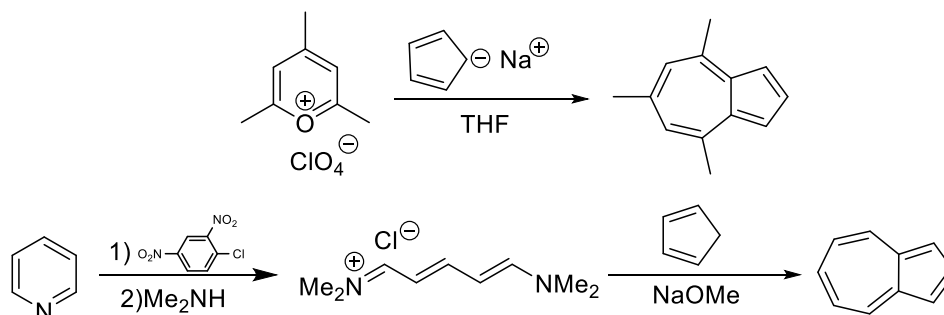
**Figure 1.3.** Synthesis of azulene reported by Plattner and Pfau

Anderson 等人<sup>[28]</sup>以八氢萘为原料，通过臭氧打开中间的双键形成双酮，再经过多步的脱水缩合反应，最后通过钨碳高温脱氢得到最终产物萸（Figure 1.4）。



**Figure 1.4.** Synthesis of azulene and its derivative reported by Anderson

20 世纪 50 年代，Ziegler-Hafner 等人<sup>[29]</sup>以咪喃盐或吡啶盐为起始原料与环戊二烯离子反应，脱去两分子胺得到萸的粗产品，再经过后处理得到高产率且纯度较高的萸，该方法是合成简单萸环化合物的通用方法，被收入 *Organic Syntheses*。经过后续研究人员的优化，该方法可用于在短时间内大规模合成萸及其烷基和芳基衍生物，特别是对于在七元环上有取代基的衍生物（Figure 1.5）。



**Figure 1.5.** Synthesis of azulene and its derivative reported by Ziegler and Hafner

Nozoe 等人<sup>[30]</sup>发现带有离去基团（卤素，甲氧基，苯氧基等）的卓酮 **1** 在碱的作用下，与活泼的亚甲基试剂（乙酰乙酸乙酯，丙二酸乙酯，丙二腈）作用，可得到 2-氨基萘和 2-羟基萘的衍生物 **2**、**3** 和 **4**。类似地，Yasunami 和 Takase 等人<sup>[31]</sup>以卓酚酮为起始原料，通过羟基转化为磺酸酯，同样在碱的作用下与二丙酮酸二乙酯反应得到羟基萘二羧酸酯。这类方法不需要特别苛刻的合成条件，且合成路线较短，适合多官能团化的萘衍生物的合成（Figure 1.6）。

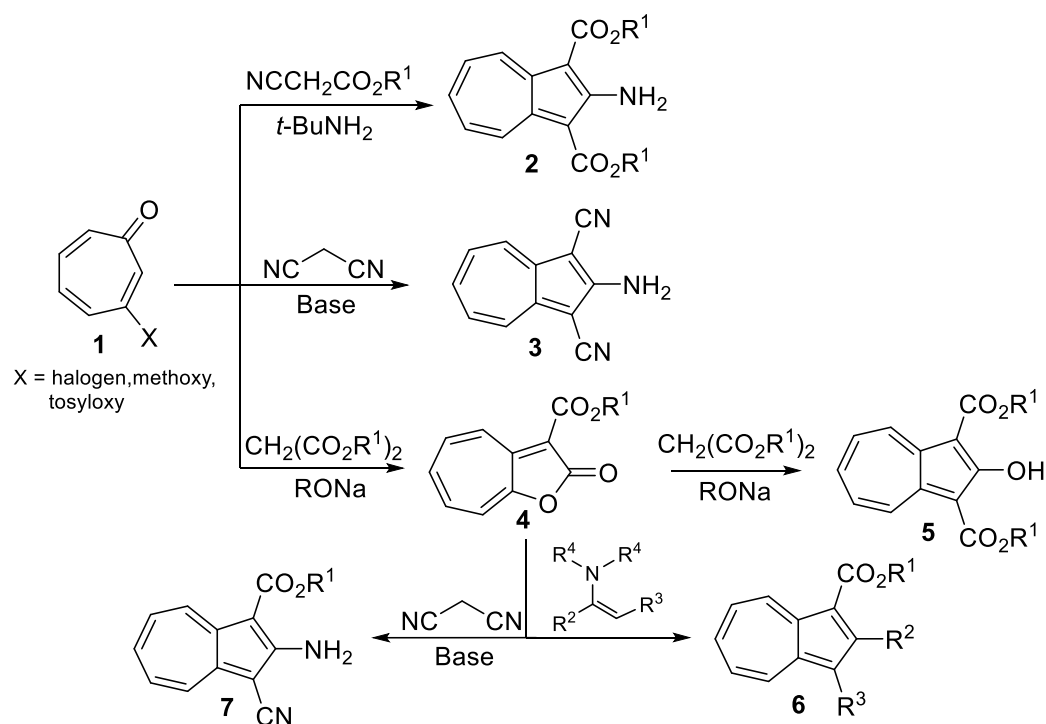


Figure 1.6. Synthesis of azulene derivatives from tropolones

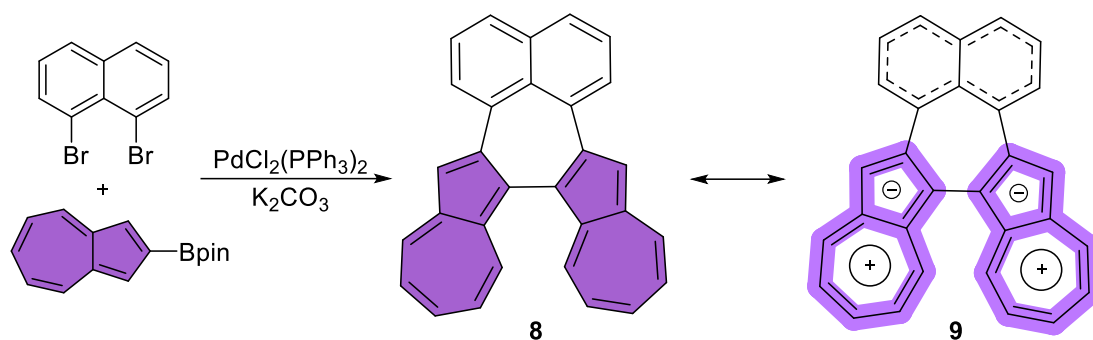
### 1.3 含萘 PAHs 的合成研究进展

非苯类 PAHs 及其杂原子类似物被认为是研究缺陷石墨烯的理想模型。由于缺乏构建萘结构并将其整合到 PAHs 中的通用合成方法，已报道的含萘纳米碳的数量非常有限<sup>[9, 23]</sup>。将含五元环和七元环等非六元环芳烃掺入较大的纳米石墨烯中会导致融合系统中的应变增加<sup>[32]</sup>，这或许是其合成方法缺乏适用性的原因。接下来主要介绍在 PAHs 中引入萘结构的研究进展。

#### 1.3.1 以萘为模板的合成策略

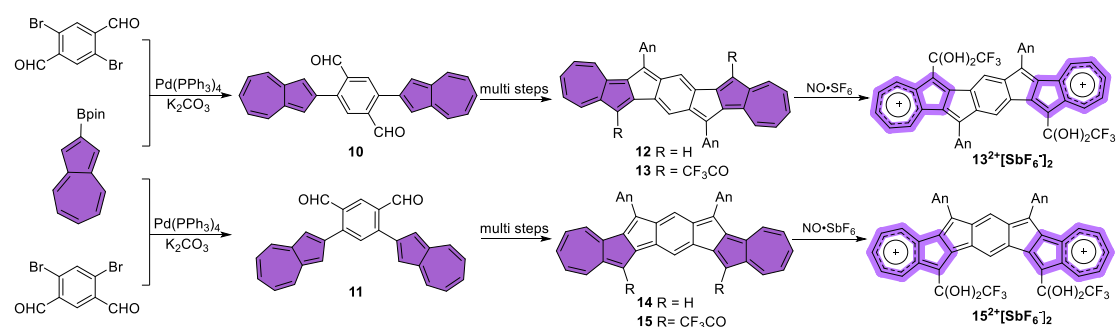
通过过渡金属催化的偶联反应引入萘单元是构建基于萘的  $\pi$  体系的一种有效方法<sup>[33-35]</sup>。2018 年，Aratani 和 Yamada 等人<sup>[36]</sup>使用 1,8-二溴萘和 2-频哪醇酯

萘进行 Suzuki-Miyaura 交叉偶联得到化合物 **9** (Figure 1.7)。该过程发生了新奇的分子内氧化芳烃偶联反应, 形成 1,8-萘桥连的萘二聚体 **8**。由于共轭体系的有效扩展, 产物 **8** 在近红外区有明显的吸收, 并且由于共振形式中环庚三烯基阴离子的贡献, 使得 **8** 在桥连中心的七元环表现出非典型的弱反芳香性特征。



**Figure 1.7.** Synthesis of 1,8-naphthalene-bridged azulene dimer **9**

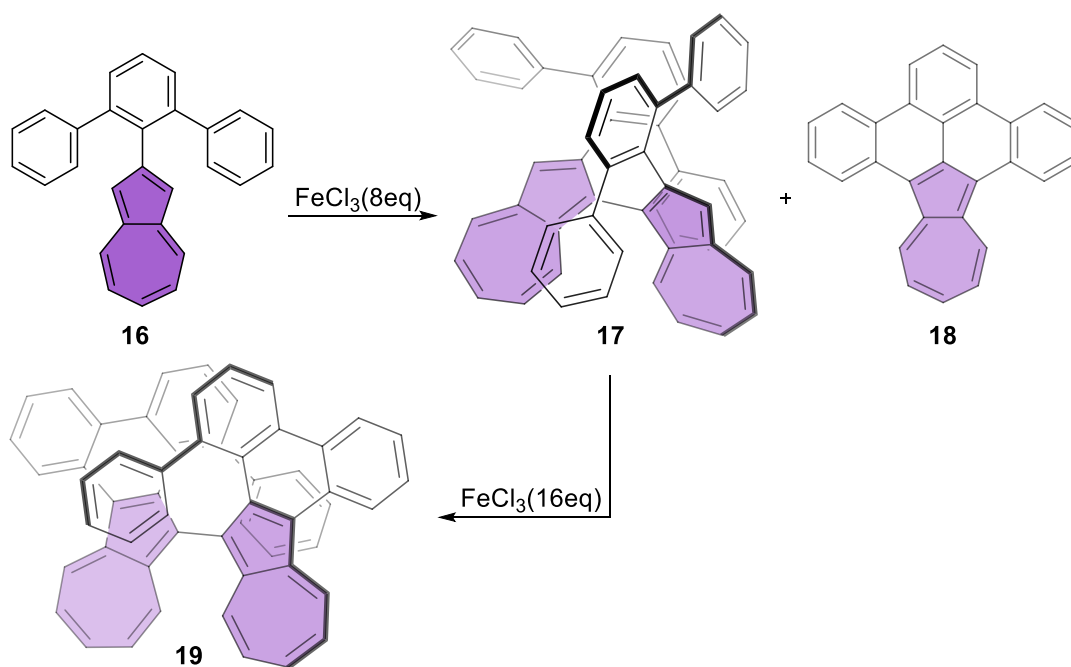
Chi 课题组<sup>[37]</sup>报道了同时含有萘与 *s*-indacene 结构的 PAHs **13** 和 **15** (Figure 1.8)。**13** 和 **15** 的合成涉及 Friedel-Crafts 烷基化、保护、亲核加成和 DDQ 氧化等反应。相应的离子盐  $13^{2+} \cdot [\text{SbF}_6^-]_2$  和  $15^{2+} \cdot [\text{SbF}_6^-]_2$  由  $\text{NO} \cdot \text{SbF}_6$  化学氧化得到。理论计算表明, **12-15** 中的萘结构和 *s*-indacene 单元分别保持其芳香和反芳香性特征。*s*-indacene 的存在使 **12-15** 基态具有开壳特征, 表现为明显的双自由基性质。而在它们的阳离子中, 末端的七元环具有明显的芳香性, 中心的五元环则显示出强烈的反芳香特性。



**Figure 1.8.** Synthesis of diazulen-*s*-indecene compounds **13-15** (An = 10-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)anthracen-9-yl)

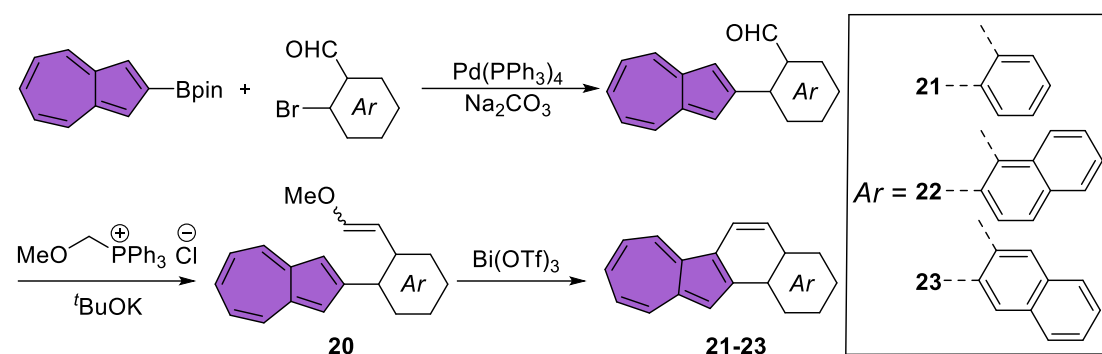
Itami 课题组<sup>[38]</sup>通过多步碳氢键氧化偶联法合成含萘的 PAHs **17** 和 **19** (Figure 1.9)。他们最初的目标是合成 **18** 并将其作为一种场效应晶体管材料。然而, **16** 在  $\text{FeCl}_3$  的作用下经过氧化偶联得到的主产物为分子间偶联的产物 **17**, 而目标化合物 **18** 的收率仅为 8%。化合物 **17** 可以在相同的氧化条件下继续进行

分子间氧化偶联反应，得到 **19**。单晶 X 射线衍射分析表明，**17** 和 **19** 都为螺旋手性化合物，单晶中存在对应异构体。由于 **17** 中大位阻的三苯基和 **19** 的螺旋状结构，两种化合物的外消旋混合物可以通过手性色谱柱分开，分离出来的对映体在近红外区表现出镜像 CD 信号。



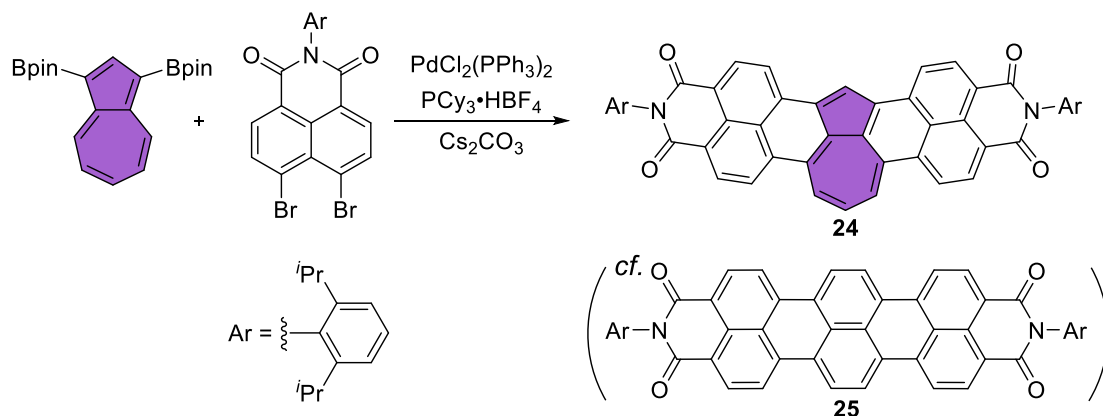
**Figure 1.9.** Synthesis of azulene-containing PAHs **19**

2019 年，Takai 等人<sup>[39]</sup>报道了一系列萸稠合的 PAHs，他们通过用一个萸单元替换两个苯环，将萸结合到线性稠合 [n] 并苯和 [n] 苯并苯结构中（Figure 1.10）。关键中间体 **20** 由市售的萸通过 C-H 硼化、Suzuki-Miyaura 交叉偶联和 Wittig 烯化反应合成。为了减少酸和氧化剂对萸的破坏，作者使用温和的 Lewis 酸  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  作为闭环催化剂，得到化合物 **21–23**。与它们的全苯并苯对应物相比，含萸的纳米碳在相同的溶剂环境条件下表现出更高的溶解度、更小的 HOMO–LUMO 带隙和更高的稳定性。不仅如此，**22** 和 **23** 还表现出对酸可逆的刺激响应性，加入三氟乙酸后，溶液颜色分别从绿色变为橙色和黄绿色变为深蓝色。



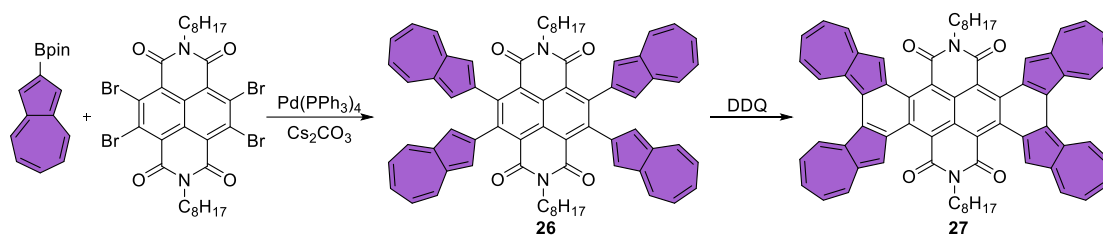
**Figure 1.10.** Synthesis of azulene derivative from commercially available azulene derivatives

最近, Würthner 课题组<sup>[40]</sup>报道了带有两个萘酰亚胺嵌入的萘衍生物 **24** (Figure 1.11)。化合物 **24** 的合成基于两个萘酰亚胺在 1,8-和 3,4-位萘的[3+3]环化。尽管 **24** 被视为 **25** 的异构体,但它们表现出完全不同的性质。与 **25** 相比, **24** 具有非常窄的光化学和电化学能隙 (**24**:  $\lambda_{\max} = 1041 \text{ nm}$ ,  $E_g^{\text{EC}} = 1.62 \text{ eV}$ ; **25**:  $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$ ,  $E_g^{\text{EC}} = 1.77 \text{ eV}$ )。键长分析和理论计算表明, **24** 中的萘部分的性质与原始单体萘的键长特征相似,并显示出萘的芳香特征。



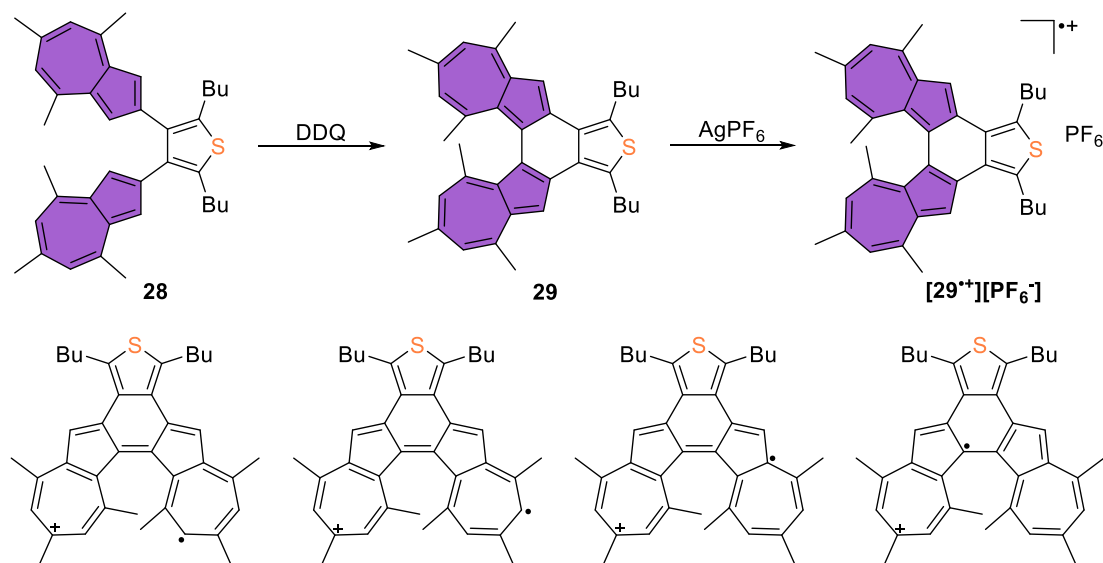
**Figure 1.11.** Synthesis of azulene derivative by [3+3] annulation reaction

Tani 等人<sup>[41]</sup>通过 Suzuki-Miyaura 交叉偶联在并四苯二酰亚胺两端引入四个萘基团,得到四中间体 **26**,随后使用 DDQ 氧化脱氢得到最终产物 **27** (Figure 1.12)。萘与四苯二酰亚胺核的组合在分子中实现了  $\pi$  体系延伸和分子内电荷转移相互作用,使得分子 **27** 具有较小的 HOMO-LUMO 能隙。由于以上电子特性, **27** 表现出近红外吸收、可逆还原的性质以及 N 型半导体特性,这些都表明 **27** 具有潜在的光电应用前景。



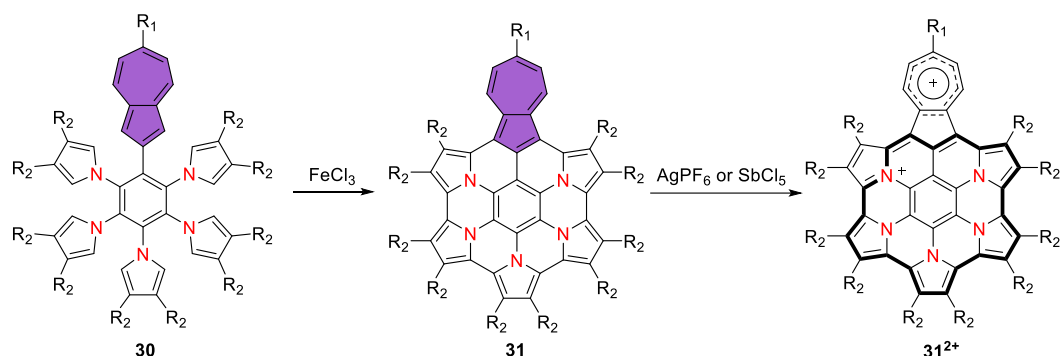
**Figure 1.12.** Synthesis of azulene derivative **27**

2019年, Tani 课题组<sup>[34]</sup>合成了由萸和噻吩单元组成的手性螺旋纳米碳 **29** (Figure 1.13)。他们以 3,4-二溴-2,5-二丁基噻吩和 2-硼酸酯-4,6,8-三甲基萸为原料, 通过 Suzuki-Miyaura 交叉偶联得到环化前体 **28**, 随后 **28** 在 DDQ 的作用下进行氧化偶联, 得到了目标化合物 **29**。使用  $\text{AgPF}_6$  对 **29** 进行化学氧化, 可得到在空气稳定的自由基阳离子  $[\mathbf{29}^{\bullet+}][\text{PF}_6^-]$ ,  $[\mathbf{29}^{\bullet+}][\text{PF}_6^-]$  可以在室温条件下稳定数周。实验和理论表明,  $[\mathbf{29}^{\bullet+}][\text{PF}_6^-]$  包括 4 个共振结构, 且正电荷主要分布在萸七元环上, 这增强了卓镡正离子的稳定性。



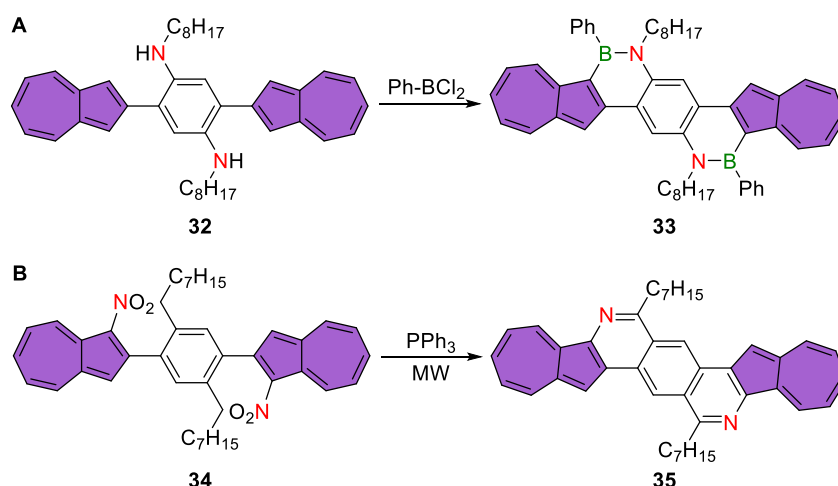
**Figure 1.13.** Synthesis of azulene-based chiral helicene **29** and its radical cation

Uno 及其同事<sup>[33]</sup>报道了一种基于吡咯和萸相互耦合的 PAH **31** (Figure 1.14)。利用萸和吡咯的富电子性质, Scholl 反应被成功应用于前体 **30**, 得到平面化的产物 **31**。在循环伏安法测试中, 化合物 **31** 出现了三个可逆氧化峰, 半波电位 ( $E^{\text{ox}}$ ) 分别为  $-0.43$ 、 $-0.07$  和  $0.59$  V, 其中第二氧化电位和第三氧化电位之间有较强的能级差 ( $E_g^{\text{ox3}} - E_g^{\text{ox2}} = 0.66$  V), 这使得研究者能够通过化学氧化的方法得到  $\mathbf{31}^{2+}$ 。单晶 X 射线衍射分析显示, 在  $\mathbf{31}^{2+}$  中七元环被氧化后只有很小的键长变化, 表明了卓镡阳离子的形成。



**Figure 1.14.** Synthesis of pyrrole- and azulene-fused azacoronene **31** and **31<sup>2+</sup>**

Gao 课题组<sup>[42]</sup>报道了一种基于萸的含有 B-N 键的稠环化合物 (Figure 1.15A)。他们对前体 **32** 进行定向硼化反应得到 B-N 六元环的产物 **33**。化合物 **33** 最长的吸收在 617 nm 处, 这由  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁导致。然而, 化合物 **33** 在 404 nm 处表现出反 Kasha 规则的荧光发射, 这与许多萸物种呈现的反 Kasha 规则现象相同<sup>[43-44]</sup>。最近, 上海有机所高希珂与 MIT 的 Swager 等人<sup>[45]</sup>报道了通过微波促进的 Cadogan-Sundberg 反应合成含有萸-吡啶的芳香骨架 (Figure 1.15B)。单晶 X 射线衍射分析显示化合物 **35** 呈平面直线结构, 主要的分子间作用力为  $[\pi \cdots \pi]$  堆积, 晶体堆积为滑动的一维结构, **35** 表现出 P 型半导体性质, 空穴迁移率高达  $0.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

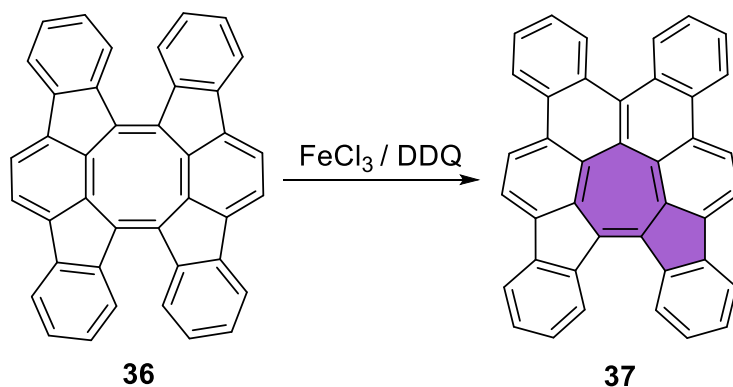


**Figure 1.15.** Synthesis of azulene-based heteroaromatic (A) **33** and (B) **35**

### 1.3.2 利用 Scholl 反应构建含萸 PAHs 的方法

Tobe 课题组<sup>[46]</sup>在 2017 年报道了一个在 Scholl 反应下通过重排反应形成七边形的例子 (Figure 1.16)。用  $\text{FeCl}_3 / \text{MeNO}_2$  或  $\text{DDQ} / \text{Sc}(\text{OTf})_3$  处理扭曲的八元环 **36** 可进一步形成 **37**, 其中心 5-8-5 环骨架转变为完全融合的 6-7-6 核心

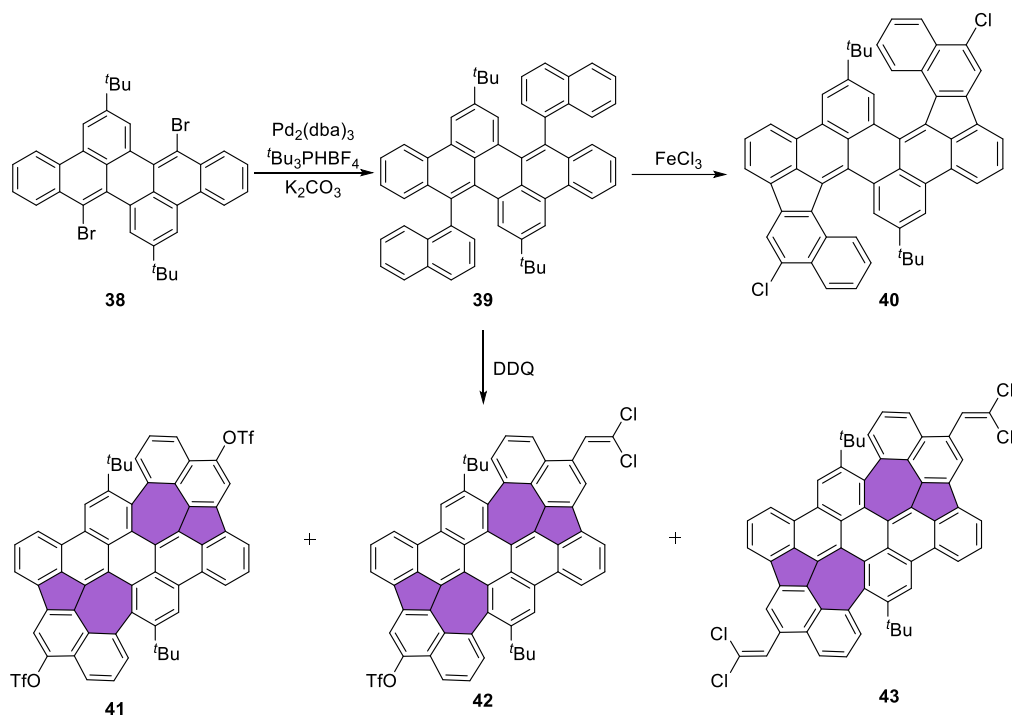
的同时形成了一个萘结构。对 **37** 的电化学性质进行测量，发现其存在两个可逆还原峰（半波电位分别为  $-1.59\text{ V}$  和  $-2.08\text{ V vs Fc / Fc}^+$ ），但没有观察到可逆的氧化峰，表明 **37** 在氧化条件下不太稳定。



**Figure 1.16.** Skeletal rearrangement of twisted octagon-containing PAH **36** to heptagon-containing PAH **37**

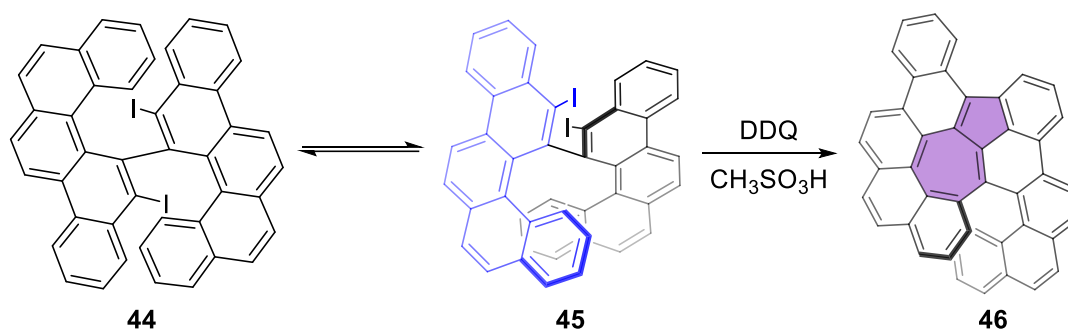
Mastalerz 课题组<sup>[47]</sup>使用 Scholl 反应环化脱氢来合成具有两个萘结构的扭曲 PAHs (Figure 1.17)。在这项工作中，他们以 **38** 为起始原料，通过 Suzuki-Miyaura 交叉偶联得到关键中间体 **39**。在随后的 Scholl 反应中，用  $\text{FeCl}_3$  与 **39** 反应形成了含有两个五元环的氯代产物 **40**，继续加大  $\text{FeCl}_3$  的用量也无法进一步得到七元环的结构。相比之下，用  $\text{DDQ} / \text{TfOH}$  与 **39** 反应时，可以得到不同取代基取代的含有两个萘结构的产物 **41**、**42** 和 **43**，加入不同量的  $\text{DDQ}$  可调节 **41**、**42** 和 **43** 三种产物的比例。单晶 X 射线衍射分析证实了 **43** 的负曲率结构来源于七元环，并且 **43** 上五元环的键长发生了明显的变化，表明 **43** 芳香性较差。**41**、**42** 和 **43** 的 UV-vis 在 620–640 nm 范围内的最大吸收峰来自  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  跃迁，类似于萘的特征，然而它们的最大吸收峰强度比萘强很多。**41**、**42** 和 **43** 还显示出 650 至 670 nm 之间的荧光发射，量子产率高达 27%，这些发射峰对应于  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$  能级发射，表明萘结构不是荧光主要贡献者。





**Figure 1.17.** Synthesis of azulene-embedded **41–43** via oxidative Scholl reactions

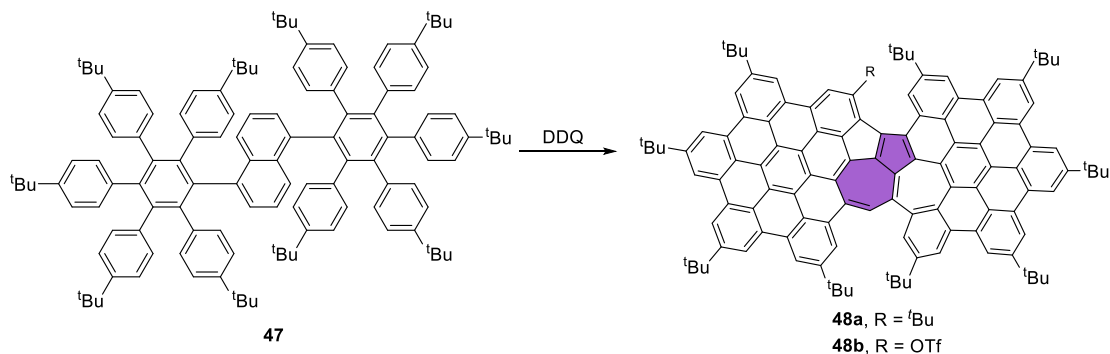
Feng 课题组<sup>[48]</sup>报道了一种新的方法构建一个萘单元到 PAH (Figure 1.18)。中间体 **44** 可以通过旋转得到 **45**, **45** 中碘原子在 Scholl 环化反应中起到关键作用。单晶 X 射线衍射分析证实 **46** 为螺旋结构, 且此螺旋分子具有全局芳香性质, 但其内部的萘单元显示出弱的反芳香特性。



**Figure 1.18.** Synthesis of azulene-embedded nanocarbons **46**

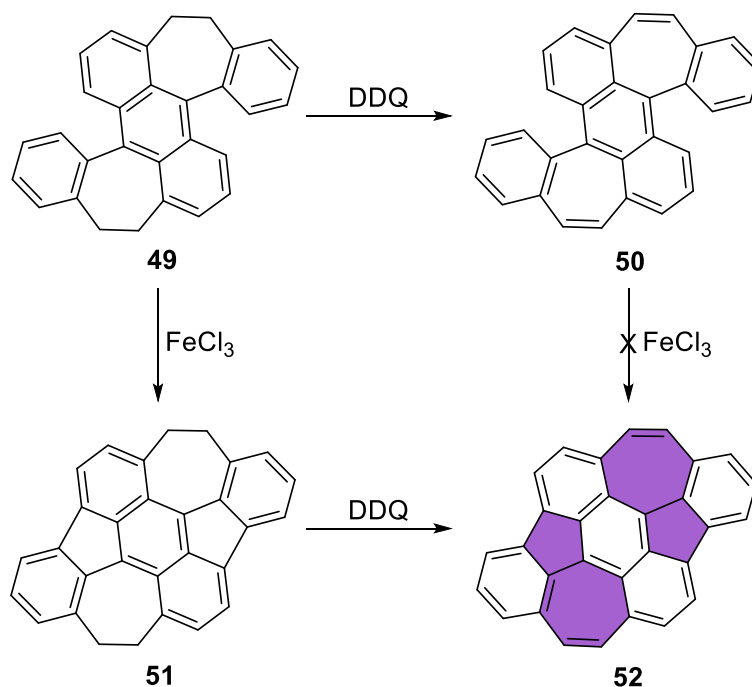
Chi 课题组<sup>[49]</sup>报道了在稠环体系中通过 Scholl 反应重排得到含萘结构的 PAHs (Figure 1.19)。先前大部分的研究都是萘到萘的重排<sup>[50]</sup>。该项工作中作者观察到在 Scholl 反应条件下从萘到萘的逆重排现象。前体 **47** 在干燥的二氯甲烷中在 TfOH 存在下与 DDQ 反应得到含萘产物 **48a** 及其叔丁基被三氟甲磺

酸基取代的产物 **48b**。**48b** 的单晶显示了其不寻常的 5-7-7-5 稠环骨架。随后作者用 DFT 计算来解释卓镱离子介导的 1,2-苯基位移, 以及萘到萸的重排。



**Figure 1.19.** Synthesis of azulene-embedded nanographenes **48** via rearrangements in Scholl reaction

Zhang 课题组<sup>[51]</sup>合成了一种稳定的平面稠环芳烃 **52** (Figure 1.20)。他们发现必须先把中间体 **49** 通过  $\text{FeCl}_3$  分子内脱氢偶联, 再用 DDQ 氧化脱氢才能形成全共轭的产物 **52**, 否则得不到目标产物。芳香性计算表明, 分子的芳香性主要集中在苯环和五元环上, 而七元环显示出反芳香性的性质。吸收光谱表明 **52** 在可见光区的吸收峰主要由  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  贡献, 紫外光区主要由  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$  贡献。此外, 单晶结构的“人”字形排列使得 **52** 表现出 P 型半导体性质, 空穴迁移率为  $0.082 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。



**Figure 1.20.** Synthesis of planar azulene embedded PAH **52** by Scholl reaction

最近, Takasu 课题组<sup>[52]</sup>报道了通过光诱导的氧化环化和 Scholl 反应合成了含萘结构的 PAHs (Figure 1.21)。作者首先合成了化合物 **53**, 随后在光照条件下加入 DDQ 引发环化反应生成硼酸酯中间体 **54**, 再通过 Suzuki-Miyaura 交叉偶联得到 **55**。**55** 在 DDQ / TfOH 条件下进行反应得到 **56**, 其 6-7-7-6 结构导致了分子手性。理论计算表明, **56** 的外消旋翻转能垒高达 29.2 kcal / mol, 所以 **56** 在室温下不发生外消旋作用而能分离出对映体。**56** 与萘单体有许多共同的特征, 但由于 **56** 与苯环稠合后产生的电子效应, 使其五元环和七元环的芳香性比萘低。

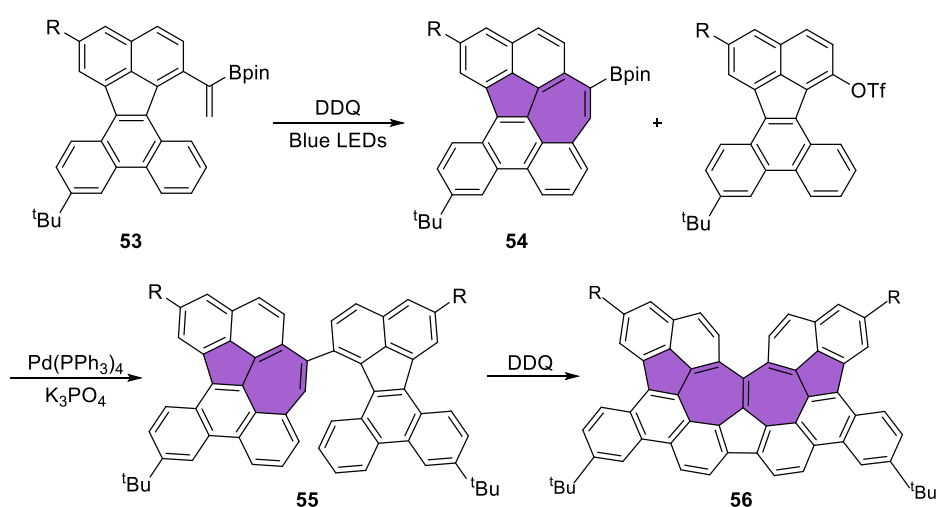
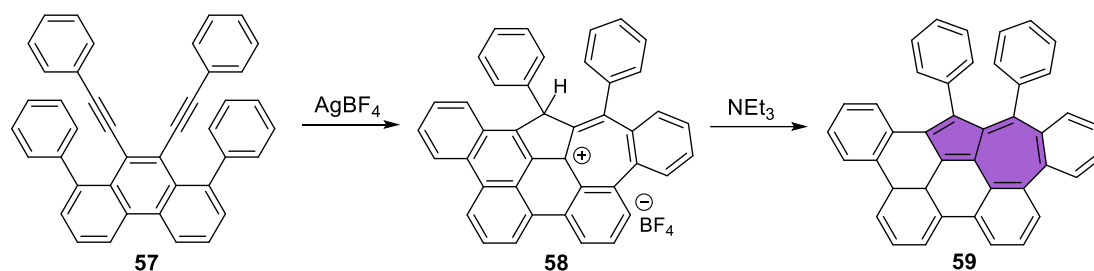


Figure 1.21. Synthesis of nanographene **56** containing azulene clusters

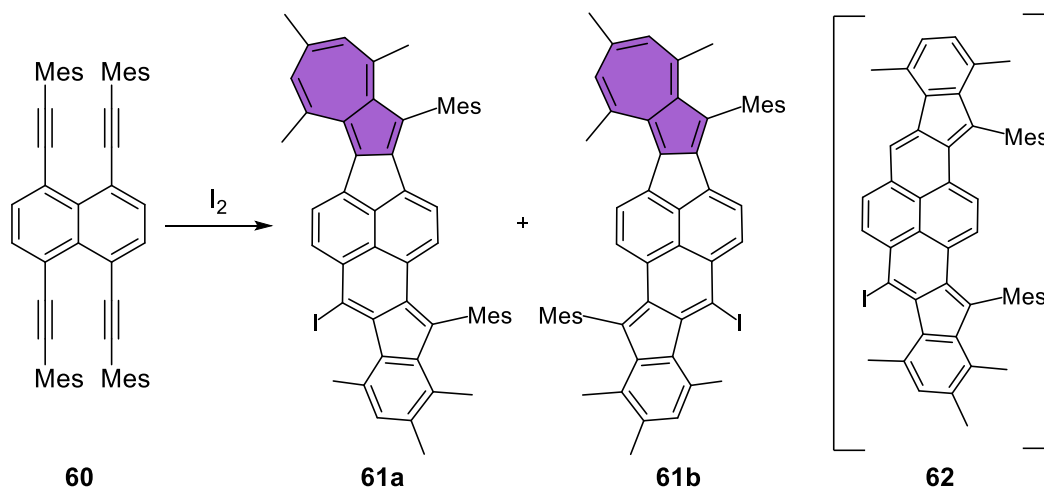
### 1.3.3 其他将萘引入 PAHs 的合成策略

在合成 PAHs 的各种方法中, 炔环化反应一直被认为是芳香化合物直接拓展  $\pi$  体系的有效策略<sup>[53]</sup>。2018 年, Yasuda 课题组<sup>[54]</sup>使用双苯乙炔中间体 **57** 与 Ag<sup>+</sup> 反应形成乙炔阳离子自由基, 再通过多次亲电和自由基串联反应合成了嵌入萘的目标化合物 **59** (Figure 1.22)。**59** 的最大吸收波长在 592 nm, 即使在 800 nm 波长处也有吸收信号出现, 这种吸收特性是全苯类化合物所不具备的。与萘荧光性质不同的是, **59** 在 300–500nm 区间没有检测到荧光信号, 这可能是由于其在可见光区复杂的吸收模式抑制了 S<sub>2</sub>→S<sub>0</sub> 的发射。



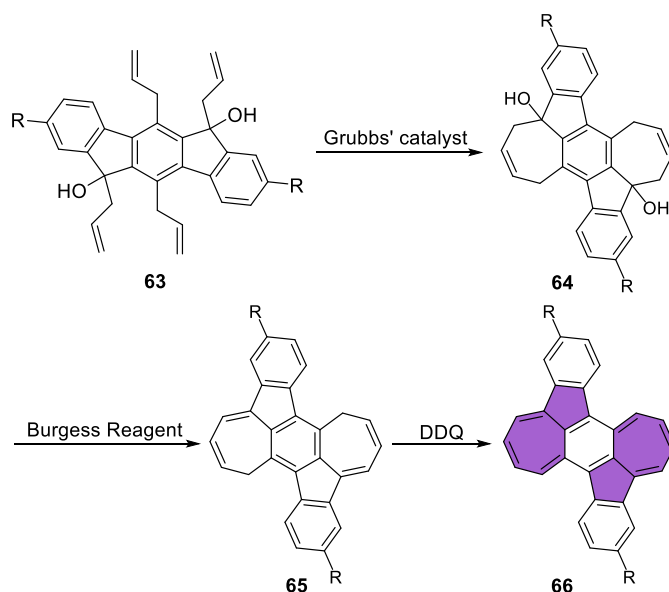
**Figure 1.22.** Synthesis of **59** containing azulene units by alkyne benzannulation

继 Wang<sup>[55]</sup>和 Wu<sup>[56]</sup>课题组报道了碘参与的链式环化反应合成 PAHs 后，2016 年，Tobe 及其同事报道<sup>[57]</sup>了一种碘诱导的四炔串联环化反应（Figure 1.23）。Tobe 等人最初尝试合成化合物 **62**，然而，**60** 在 I<sub>2</sub> 的作用下，经过两种不同的环化方式形成了含萘的 PAHs **61a** 和 **61b**。



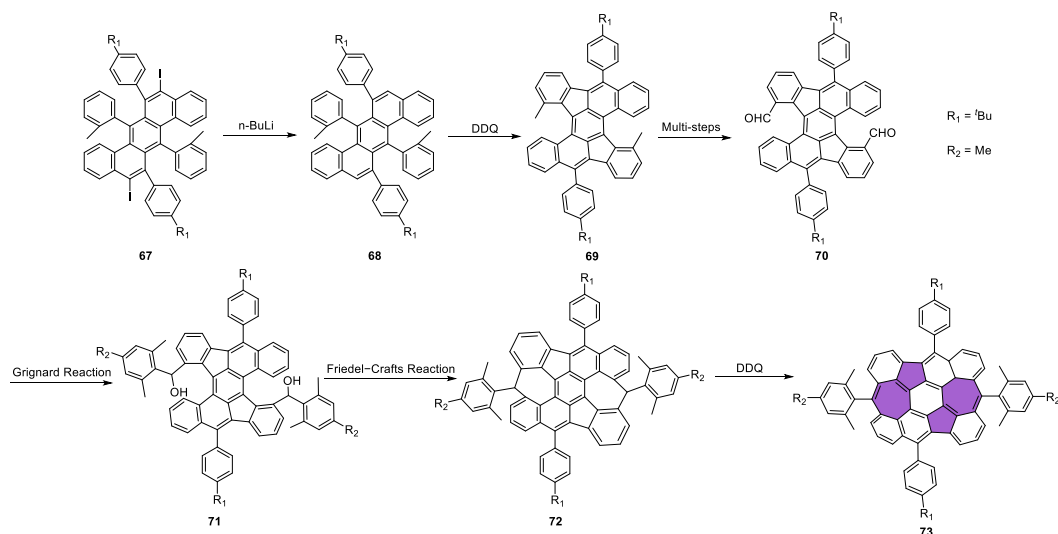
**Figure 1.23.** Synthesis of **61** containing azulene units by alkyne benzannulation

烯烃的复分解也可以作为构建含萘 PAHs 的一种策略。2018 年，Aso 课题组<sup>[58]</sup>报道了 PAH **66** 的合成，它由两个萘结构通过苯环连接起来（Figure 1.24）。中间体 **63** 用相应的二酮与烯丙基溴化镁通过加成反应制备。随后在二代 Grubbs 催化剂的作用下，通过烯烃复分解可以高收率地合成化合物 **64**。用伯吉斯试剂对 **64** 脱水，然后 DDQ 氧化得到目标化合物 **66**。X 射线单晶衍射分析表明，化合物 **66** 具有近乎平面的结构和适合作为空穴传输材料的电化学性能。键长分析和理论计算表明，两个七元环结构的反芳香特性在分子中占主导地位，导致 HOMO 高，HOMO-LUMO 隙窄。此外，化合物 **66** 具有微弱的单线态自由基性质。



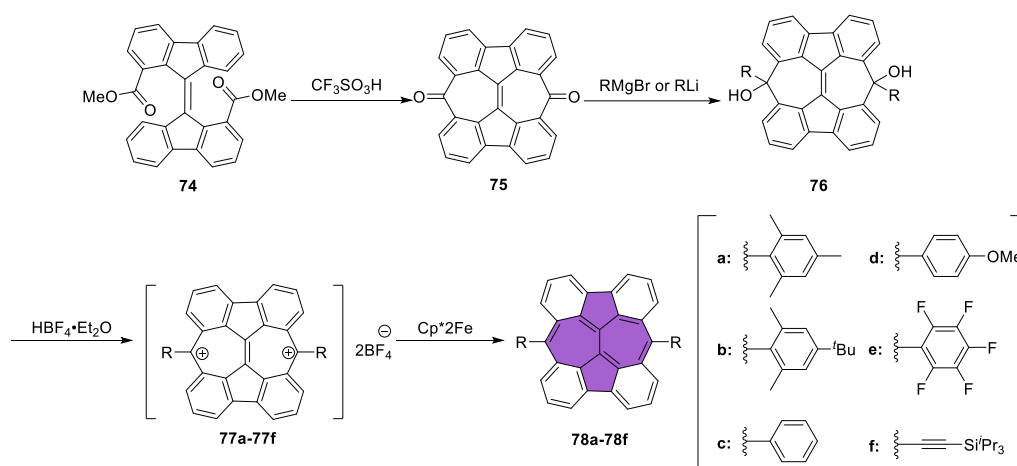
**Figure 1.24.** Synthesis of **66** using olefin metathesis as a key reaction step

最近, Feng 课题组<sup>[59]</sup>合成了一种含有两个萘基团且在基态时具有开壳特性的 PAH (Figure 1.25)。 **67** 在正丁基锂的作用下脱卤素生成 **68**, 随后在 DDQ / TfOH 氧化体系的作用下经过 1,2-苯基移位和氧化环化合成具有两个五元环中间体 **69**, 再通过溴化-酯化-水解-氧化多步反应进行苄基氧化, 得到二醛中间体 **70**。然后将三甲基溴化镁与化合物 **70** 进行亲核加成, 紧接着进行 Friedel-Crafts 烷基化反应生成环 **72**, 最后经 DDQ 氧化得到 **73**。核磁与 SQUID 分析表明, 化合物 **73** 在基态时具有开壳单线态性质。**73** 的吸收光谱在近红外区表现出宽吸收带, 最大吸收波长为 936 nm, 其光化学能隙 ( $E_g^{Opt}$ ) 根据紫外光谱计算为 1.13 eV。这类长吸收和小光学间隙的现象, 通常被认为是开壳  $\pi$  体系的特征。



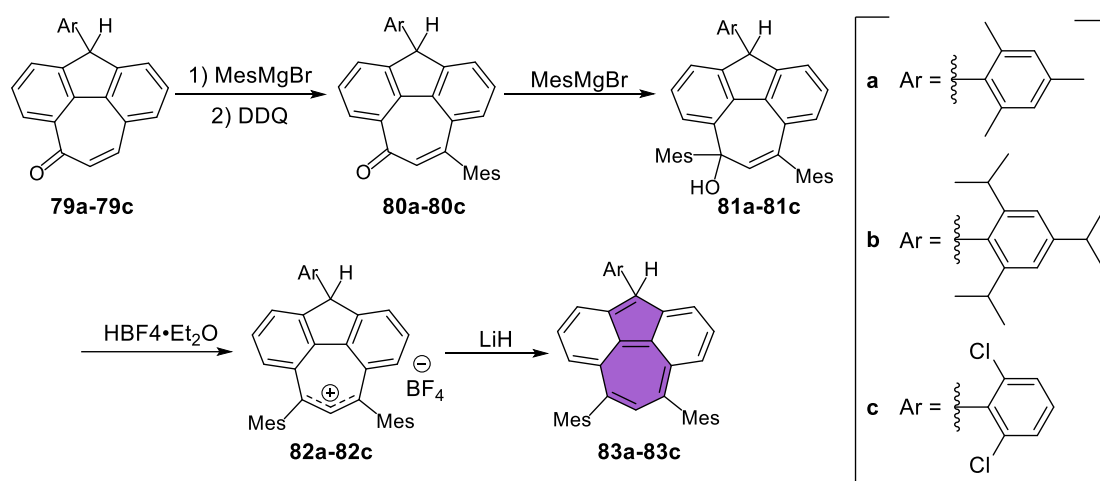
**Figure 1.25.** Synthesis of **66** containing azulene units by Friedel-Crafts reaction

Yasuda 课题组<sup>[60]</sup>设计合成了一系列具有开壳以及反芳香性的平面型结构 **78a–78f** (Figure 1.26)。**74** 通过 Friedel–Crafts 关环得到中间体 **75**。**75** 在格氏试剂或者丁基锂的作用下生成 **76**，随后经  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  处理得到双阳离子盐 **77a–77f**，它们可以被二茂铁还原得到中性的所需产物 **78a–78f**。单晶 X 射线衍射分析表明，**78a** 中间的稠环结构为平面型，与两侧三甲基苯呈垂直结构。与 **78a** 相比，离子盐 **77a** 的七元环结构的键长更加平均化，说明 **77a** 卓镡离子导致七元环芳香性提升，间接表明 **78a** 七元环反芳香性的性质。**78a** 七元环连接的中心键长为  $1.37 \text{ \AA}$ ，显示出很强的碳碳双键性质，表明该分子中七并五元环结构并没有很好地显示萘结构的性质。实验以及理论计算均表明 **78a** 基态具有单重双自由基特征。化合物 **78a** 即使到  $934 \text{ nm}$  处也存在微弱吸收，电化学测出的 HOMO–LUMO 间隙仅  $1.22 \text{ eV}$ ，表明环骨架改变对其光电性质有巨大影响。



**Figure 1.26.** Synthesis of a series of PAHs **78a–78f** containing two azulene units

最近，Yasuda 课题组<sup>[61]</sup>又合成了一系列用大位阻基团保护的含萘结构的 PAHs (Figure 1.27)。中间体 **79a–79c** 通过多步合成了 **83a–83c**。其中用间二氯苯保护的 **83c**，具有相对较好的动力学稳定性，室温下在 THF 溶液中的半衰期为  $73 \text{ h}$ 。单晶 X 衍射显示中间的萘结构为平面结构。计算结果表明，五元环富电子，表现出较强的芳香性，而七元环相对缺电子，芳香性较弱，比较符合萘单体的性质。三者电化学能隙都很低，其中 **83a** 电化学能隙只有  $1.14 \text{ eV}$ 。



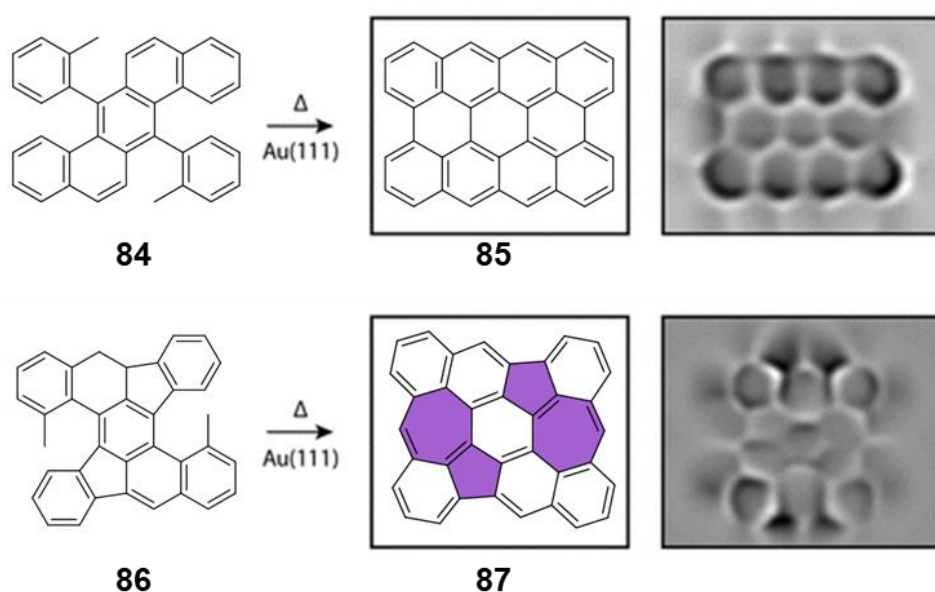
**Figure 1.27.** Synthesis of planar azulene embedded PAHs **83a–83c**

### 1.3.4 使用表面合成构建含萘 PAHs 的方法

综上所述，使用有机合成的方法构建含萘结构的 PAHs 已经被大量报道。然而，现有的合成策略大多集中在液相反应，对于更大尺寸的纳米石墨烯（nanographene）结构，这种方法非常受限。步骤繁多、收率较低、表征困难、产物溶解性变差等都是亟需解决的问题。最近发展起来的表面合成（on-surface synthesis）策略为纳米结构的原子的精确制造提供了一条新途径<sup>[62-65]</sup>。表面合成以固体表面作为限制模板进行化学反应，反应过程中的物质均处于与表面作用的吸附态，且金属表面有降低反应势能，稳定反应中间体的作用，最初被用在探究反应机理上。随着原子力显微镜（AFM）和扫描隧道显微镜（STM）等技术发展，使利用表面合成单层纳米碳并实现其可视化。表面合成通常涉及一系列高温下的碳碳键偶联。一种方法是将含卤素的单体升华到金属表面，在金属表面通过类似乌尔曼偶联进行二聚化，然后通过金属表面辅助环化脱氢以获得完全环化的化合物<sup>[66]</sup>。另一种方法涉及溶液和表面化学的结合，即在溶液相中制备关键前体，再升华到金属表面进行最终的石墨化过程<sup>[64]</sup>。以上策略最近已被应用于含有萘的纳米石墨烯和石墨烯纳米带的合成，并为理解石墨烯缺陷二维材料的性质提供更丰富的实验依据。

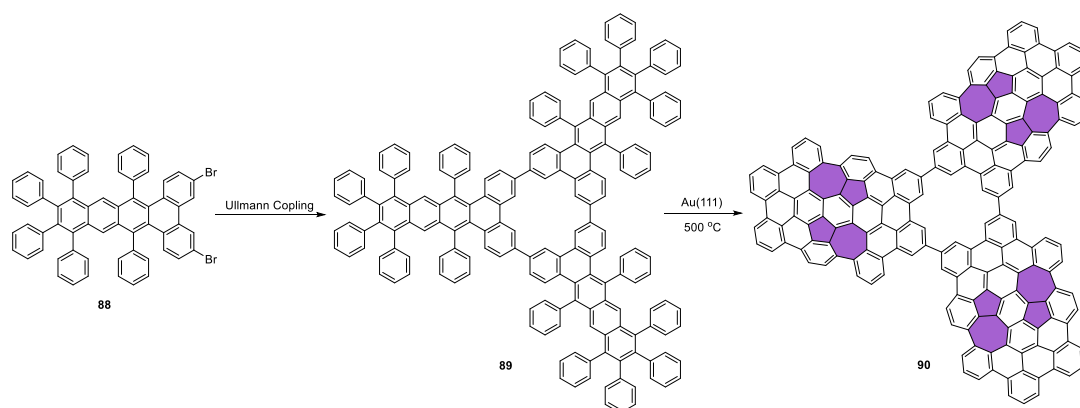
2018 年，Fasel 课题组<sup>[67]</sup>利用表面化学合成了两种异构体 **85** 和 **87**（Figure 1.28），其前体 **84** 和 **86** 由传统有机合成手段获得，随后在超高真空（UHV）条件下升华到 Au(111)表面，再退火至 300 °C，导致其表面形貌发生显著变化，STM 显示分别形成了全闭环的芳香结构 **85** 和 **87**。两种结构都具有开壳自由基

性质，且 **87** 的电子间隙 (0.18 eV) 比 **85** (0.35 eV) 低约 50%，这表明将非苯环拓扑基团引入骨架可改变苯类 PAHs 的电子结构。



**Figure 1.28.** Synthesis of azulene derivative by [3+3] annulation reaction<sup>[67]</sup>

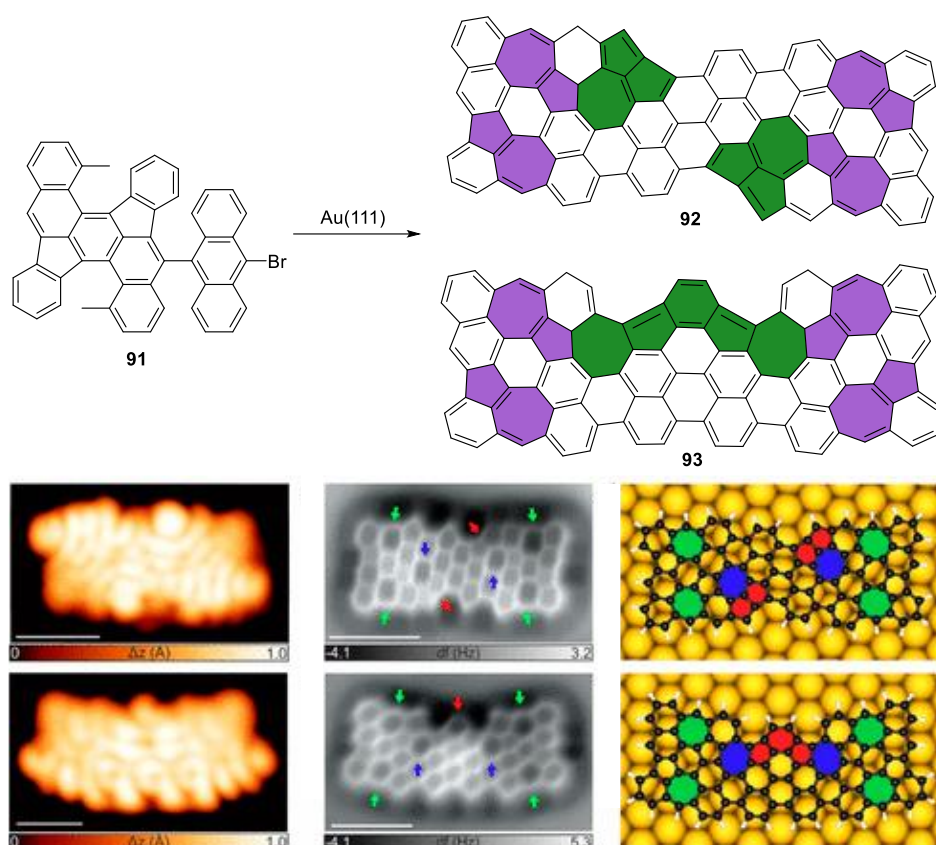
Pascual 课题组<sup>[68]</sup>利用二溴取代的前体 **88** 在 Au(111)表面进行了类乌尔曼偶联反应，得到了脱溴偶联三聚纳米碳 **89**，其间没有观测到分子内脱氢偶联。随后在 375 °C 的条件下退火，观察到 **89** 发生了脱氢反应，产生了由三个扁平叶片围绕中心孔组成的螺旋桨状纳米碳结构 **90** (Figure 1.29)。作者用高分辨率 STM 观察到三聚后形成的 **90**，另外，通过微分电导成像法配合理论计算亦证明了 **90** 的结构。分析得到 **90** 的原因，可能是非平面结构使 **89** 在 Au(111)表面覆盖时产生严重的扭曲，阻碍其在表面的平面吸附，而这种弯曲结构使得化学反应向产生萘的方向转变。萘的芳香性使生成的 **90** 具有平面性，从而得到了萘嵌入的纳米石墨烯。



**Figure 1.29.** On-surface synthesis of nanographene **90** with embedded azulene units

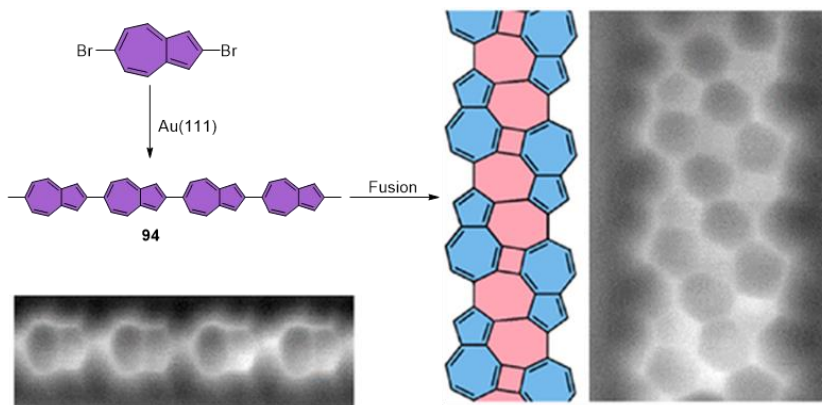


Feng 课题组<sup>[69]</sup>报道了一种类似的方法用来合成含萸碳纳米带 **93** (Figure 1.30)。在这项工作中, 溴代芳烃 **91** 通过多步合成获得, 随后将中间体 **91** 升华到 Au(111)表面, 在 300 °C 作用下脱卤偶联, 然后四个甲基取代基氧化环化生成形成四个七边形碳纳米带, 再在 340 °C 进一步的热激活诱导苯环重排, 生成七元环和五元环的产物 **92** 和 **93**。**92** 和 **93** 的化学结构通过 STM 及非接触原子力显微镜 (nc-AFM) 确认, 且 **92** 和 **93** 均表现出非常窄的电化学能隙, 分别为 0.96 和 0.85 eV。



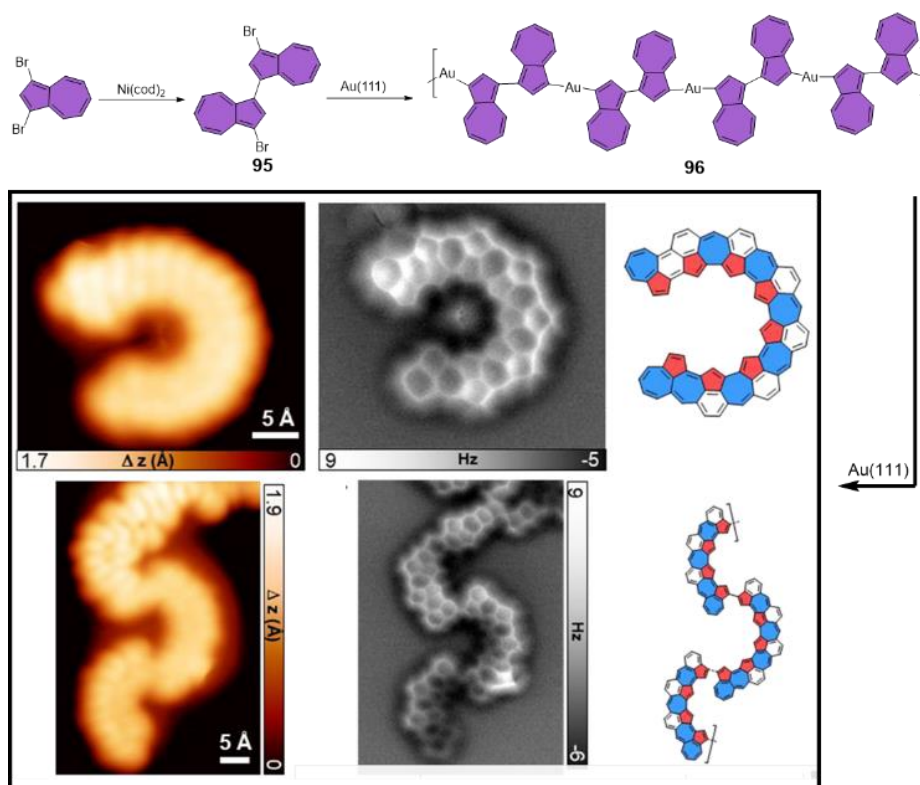
**Figure 1.30.** On-surface synthesis of nanographene **93** with embedded azulene units<sup>[69]</sup>

2019 年 Gottfried 课题组<sup>[70]</sup>使用 2,6-二溴-萸为起始原料, 在 Au(111)表面脱卤素聚合得到 2,6-聚萸链 **94**, 然后通过横向脱氢生成碳纳米带 (Figure 1.31)。聚合富的碳纳米带含有 5–7 环的结构。其中 **94** 可以通过首尾对接的芳香基团不同形成两种不同的碳纳米带。这种利用聚合物在表面再次共聚形成碳纳米带的方法为开发具有独特非交替碳纳米带开辟了新的思路。



**Figure 1.31.** On-surface synthesis of nanographene **94** with embedded azulene units<sup>[70]</sup>

Klaus Müllen 课题组<sup>[71]</sup>利用表面合成方法得到了规律融合萘的石墨烯纳米带 (Figure 1.32)。在这种合成方法中, 作者使用  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  偶联得到关键中间体 **95**, 随后在  $\text{Au}(111)$ 表面脱卤素聚合形成有机金属聚合物 **96**。随后对 **96** 样品进一步退火, 利用 STM 及 nc-AFM 确认生成了五元环和七元环相互稠的两种结构奇特的弯曲聚合物链。这两个结构虽然碳骨架的差异很大, 但其五元环都只位于弯曲结构的内部, 六元环位于外边缘, 而七元环嵌在内部。



**Figure 1.32.** On-surface synthesis of nanographene **93** with embedded azulene units<sup>[71]</sup>

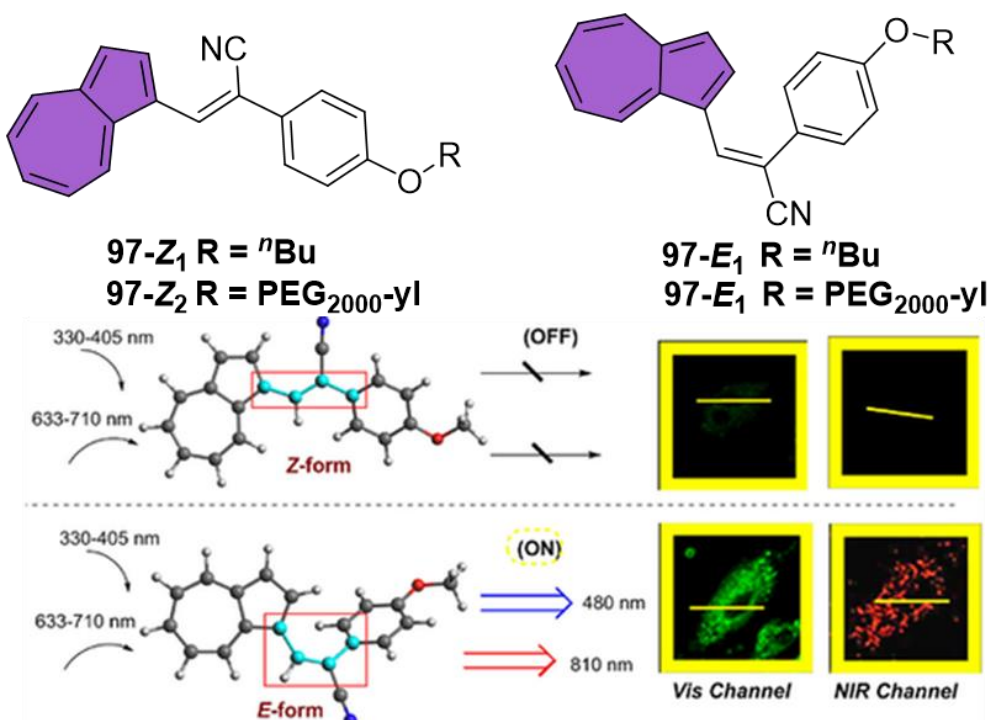
## 1.4 萹的应用

萹及其衍生物最早由洋甘菊中提取得到，此类化合物毒性低、安全性高、古埃及有记载其可以用于治疗神经疼痛。罗马时期，洋甘菊被用来治疗伤口发炎。时至今日，许多萹的衍生药物仍被用于抗炎治疗，多种化妆品、护发产品中都含有萹结构，起到抗炎杀菌、清洁、修复皮肤等功效。除此之外，由于萹本身的特殊光电性质，含有萹结构的单体越来越多地被用于新材料的开发中，如导电高分子材料<sup>[72-73]</sup>、非线性光学材料<sup>[74-76]</sup>等。近年来，越来越多的研究表明含萹结构的单体可被应用于制造生物成像材料<sup>[26]</sup>、刺激响应材料<sup>[77-79]</sup>、染料敏化太阳能电池<sup>[24, 80-81]</sup>和有机场效应晶体管（Organic field-effect transistor, OFET）<sup>[20, 82]</sup>等。本小节将对生物成像、刺激响应材料、染料敏化太阳能电池和有机场效应晶体管中的应用进行介绍。

### 1.4.1 萹在生物显像中的应用

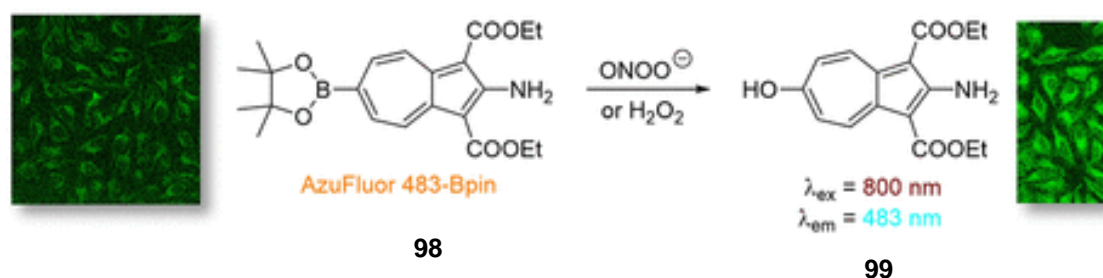
萹的衍生物被广泛应用于生物领域，比如抗癌制剂<sup>[83-84]</sup>、抗 HIV 药物<sup>[85]</sup>、消炎药<sup>[86-87]</sup>、口腔溃疡治疗药剂<sup>[88-89]</sup>等。然而，利用萹的衍生物的荧光特性应用于生物领域的例子不多。Pham 等人<sup>[90]</sup>合成了一种带有 <sup>18</sup>F 的萹衍生物作为生物探针，通过使用环氧酶（COX2）作为标记物，使该探针能够选择性的在小鼠乳腺癌肿瘤中成像。

朱亮亮课题组<sup>[91]</sup>报道了一种 1-位取代的萹-氰基苯乙烯结构 **97-Z<sub>1</sub>** 和 **97-Z<sub>2</sub>**（Figure 1.33），R 基为正叔丁基烷基链或聚乙二醇。**97-Z<sub>1</sub>** 和 **97-Z<sub>2</sub>** 均对酸有良好的响应性，在萹酸和光照共同作用下，可形成顺式结构 **97-E<sub>1</sub>** 和 **97-E<sub>2</sub>**，并伴随荧光增强现象，其发射的波长在近红外区。计算表明，当分子在顺式时，结构旋转受阻，刚性较强，抑制了分子内电荷转移过程，因此发射出较强的荧光。引入的聚乙二醇链使分子 **97-Z<sub>2</sub>** 有一定的水溶性，使其可被用于生物成像。



**Figure 1.33.** Selective dual-channel imaging on cyanostyryl-modified azulene systems with unimolecularly tunable visible near-infrared luminescence<sup>[91]</sup>

亚洲大学 Kim 和巴斯大学 Lewis 教授<sup>[92]</sup>报道了一种含有萘结构的双光子生物荧光探针 **98** (Figure 1.34)，在萘的七元环连接上一个硼酸酯结构。双氧水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 和过氧亚硝酸盐 ( $\text{ONOO}^-$ ) 是人体许多生命过程的重要中间体。**98** 本身没有荧光，在双氧水或过氧亚硝酸盐的作用下，硼酸酯被氧化形成一个羟基，增强分子的固有极性，减弱分子内电荷转移现象，导致荧光增强，且探针 **98** 具有较好的光稳定性和生物毒性。生物实验发现，当用 **98** 处理含有双氧水和过氧亚硝酸盐的 HeLa 细胞时，其荧光会比阴性条件下增强数倍。



**Figure 1.34.** Application of two-photon bioluminescent probe **98** in bioimaging<sup>[92]</sup>

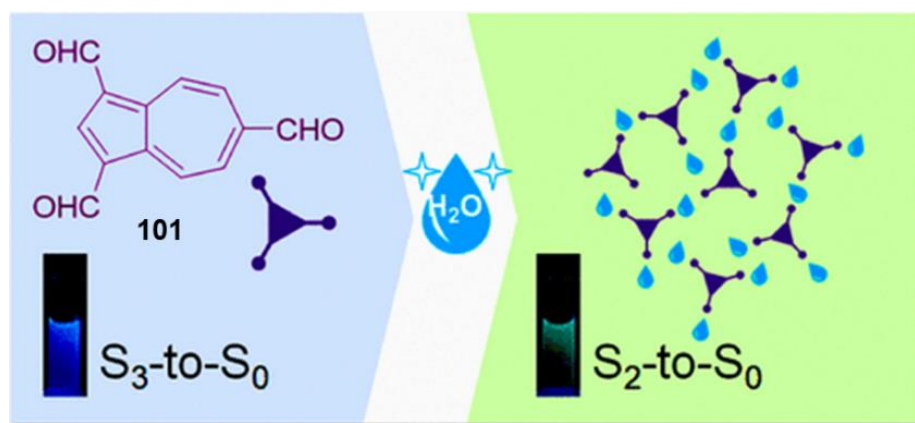
### 1.4.2 萘在刺激响应材料中的应用

独特的光谱特性和刺激响应特性使萘成为新一代复杂的刺激响应材料的重要组成部分。1994 年就有将萘引入光致变色体系中的例子<sup>[93]</sup>。近年来，随着合成手段的丰富，萘作为刺激响应单元再次吸引到化学家们的注意。Hawker 教授<sup>[94]</sup>使用 4,7-二溴萘为起始原料，与三甲基锡噻吩通过 Stille 交叉偶联反应得到寡聚物 **100** (Figure 1.35)。其中，噻吩结构对于化合物的稳定性有很重要的作用，用来稳定被三氟乙酸质子化后产生的卓鎓离子。**100** 中萘单元被质子化后，吸收有明显的红移，光学能隙可以通过简单的质子化来调节，并在产生很强的荧光，且这种酸响应的现象是可逆的。



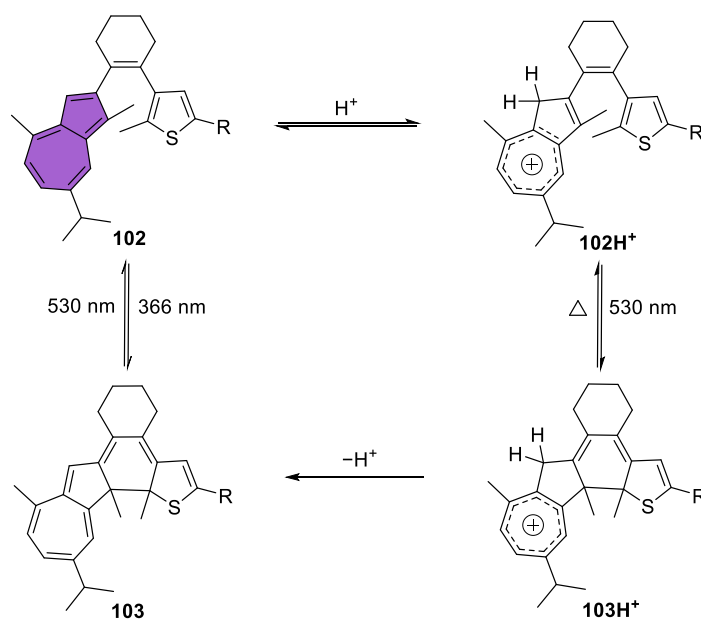
Figure 1.35. Stimuli-responsive azulene-based **100** with polyaniline-like properties<sup>[94]</sup>

朱亮亮课题组<sup>[95]</sup>合成了一个萘单元被三个醛基单元取代的结构 **101** (Figure 1.36)，化合物 **101** 单体显示了萘的反 Kasha 规则，实验测试和理论计算表明，**101** 发出的荧光为  $S_3 \rightarrow S_0$  主导，而不是类似于单体的  $S_2 \rightarrow S_0$  发射，当其溶液加入水后，**101** 的三个醛基与水分子之间形成氢键，并切换为  $S_2 \rightarrow S_0$  荧光发射，荧光也从蓝色变成青绿色，并且荧光量子产率有显著提高。这个过程表明激发态能量分布受氢键影响。在掺杂 **101** 的薄膜中也观察到依赖于水分的可逆的发射开关过程。



**Figure 1.36.** Hydrogen bonding-controlled molecular fluorescent switch **101** containing azulene units<sup>[95]</sup>

Klaus Müllen 教授和 Stefan Hecht 教授<sup>[78]</sup>设计了一种新型的含有萘的光控分子开关 **102** (Figure 1.37)。中性电荷状态下的光化学环闭合和开环效率较低，而萘的质子化大大提高了光开关效率，并引起了光谱的明显变化，从而导致逆光致变色过程 (**102H<sup>+</sup>**到 **103H<sup>+</sup>**)，为新型信息储存材料的开发提供了新思路。

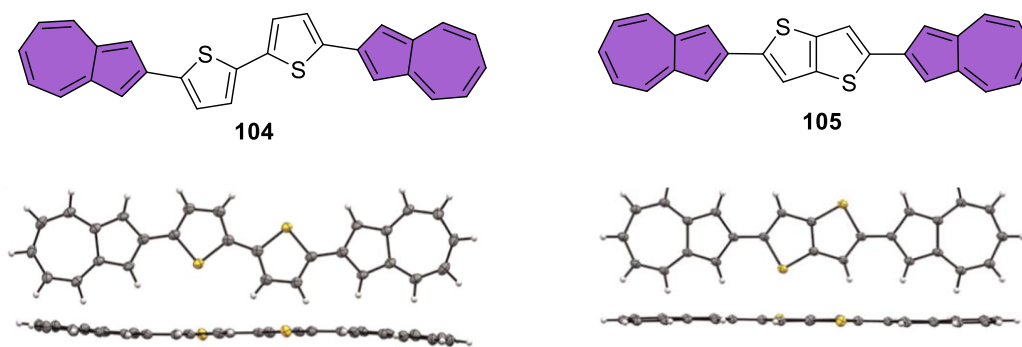


**Figure 1.37.** Light-controlled molecular switch **102** containing azulene units

### 1.4.3 萘在有机场效应晶体管中的应用

有机场效应晶体管 (OFETs) 作为一类重要的有机电子器件，在逻辑门电路、柔性电子显示屏、智能储存材料以及化学传感器等方面的应用越来越受到人们的重视。有机半导体是 OFETs 的重要组成部分，通常由传统的芳香族环构成，如苯<sup>[96-97]</sup>、噻吩<sup>[98]</sup>、萘<sup>[99-100]</sup>等等，萘作为一种非传统的芳香族化合物，其独特的物理化学性质却很少被应用到 OFETs 当中。2007 年，Leeuw 和同事<sup>[101]</sup>

报道了第一个基于萘的方酸菁染料用于 OFETs 的例子。2012 年, 该团队<sup>[102]</sup>又报道了化合物 **104** 和 **105** (Figure 1.38)。它们都具有直线平面型结构, 分子间存在强烈的相互作用。单晶中 **104** 和 **105** 这两种分子均采用人字形堆积模式, 其中 **105** 的空缺迁移率达到  $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。



**Figure 1.38.** Linear azulene derivatives **104** and **105** used in OFETs<sup>[102]</sup>

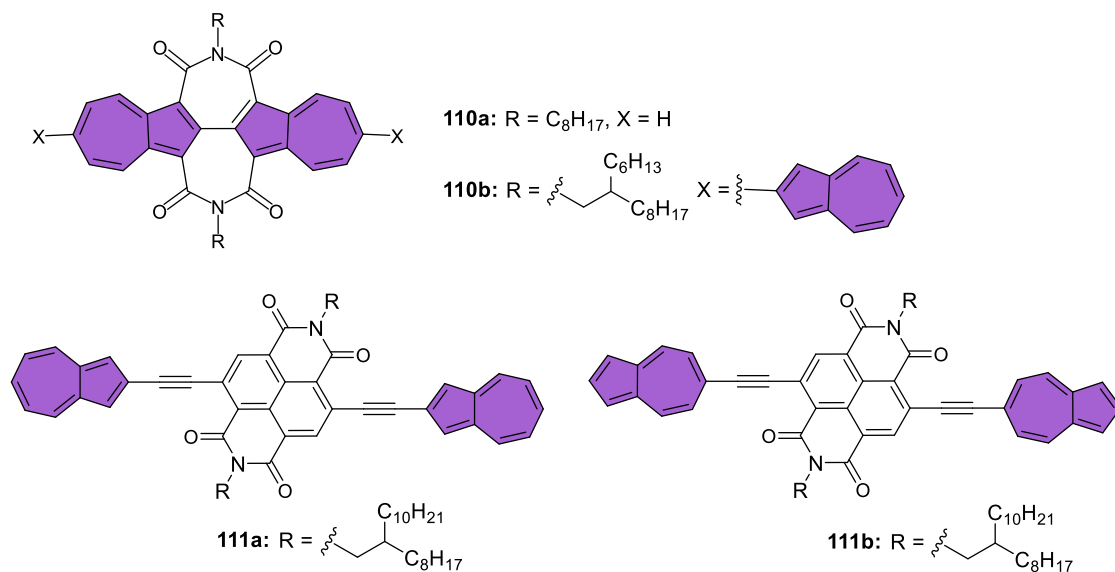
随后 Katagiri 团队<sup>[103]</sup>合成了简单的含有三个萘单元的结构 **106**, 该分子有较大的偶极矩 (5.30 D) 和非对称的 HOMO 和 LUMO 轨道分布, 电子迁移率达到  $0.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 展示出 N 型半导体性质。此外, Katagiri 研究团队<sup>[104]</sup>还合成了另外三种萘单元串联形成的异构体 **107–109** (Figure 1.39)。这三种异构体在分子偶极矩、HOMO 和 LUMO 轨道分布以及载流子输运性质上都表现出不同的性质, 其中, 化合物 **109** 表现为 N 型半导体性质, 迁移率  $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 而 **107** 和 **108** 表现出双极性 OFET 特性, 电子/空穴迁移率分别为  $7.7 \times 10^{-2} / 4.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  和  $7.7 \times 10^{-2} / 4.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。**106–109** 四种异构体的 LUMO 分布均分布在整个分子上, 实现了高分子间的 LUMO 重叠。**106** 的 HOMO 轨道分布与 **109** 的 HOMO 相似, 而 **107** 和 **108** 的 HOMO 轨道分布特征相似。以上结果表明, **106–109** 四种异构体萘的连接方式不同, 导致它们的分子轨道分布不同, 使其具有极性可调的 OFET 输运性质。



**Figure 1.39.** Four terazulene isomers and their polarity of OFETs with HOMO and LUMO density distributions<sup>[104]</sup>

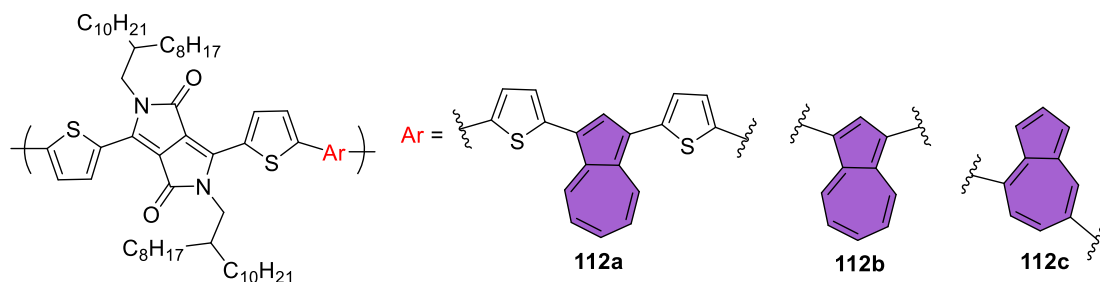
花二酰亚胺 (PDI) 是一类明星染料分子, 其分子结构由萘环和酰亚胺基团组成, 被广泛应用于生产实践和有机半导体材料研究<sup>[105-106]</sup>。Gao 课题组<sup>[105]</sup>设计并合成了一类基于萘的芳香二亚胺 **110a** 和 **110b** (Figure 1.40), 用于构建新型有机光电材料。由于萘化合物独特的分子轨道分布, 化合物 **110a** 和 **110b** 具有独特的化学结构。与同分异构体 PDI 相比, **110a** 和 **110b** 具有相对更高的 LUMO 能级和更窄的带隙。单晶结构显示 **110a** 的分子骨架是扭曲的, 存在分子间 $[\pi \cdots \pi]$ 堆叠和分子间范德华力, 这样的重堆积方式有利于电荷传输。**110b** 表现出 N 型半导体性质, 电子迁移率为  $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在此之后, Gao 课题组<sup>[106]</sup>又报道了基于 NDI 和萘单元的两种异构体 **111a** 和 **111b**。**111a** 和 **111b** 都展现出 N 型半导体特性, 这两种分子之间的区别在于末端连接萘单元的方式不同, 然而这种细小的变化, 使它们的电子迁移率有很大的区别, 分别为  $2.2 \times 10^{-2}$  和  $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这表明 NDI 与富电子五元环和缺电子七元环之间的两种不同连接导致了不同的 OFET 性能。DFT 计算表明, **111b** 具有比 **111a** 更低的 LUMO 能级和更离域的 LUMO 轨道, 这更利于分子间的电子传输。





**Figure 1.40.** Synthesis of azulene-based materials **111** for OFETs

交替的给体 (Donor) 和受体 (Acceptor) 结构为构筑高性能半导体聚合物提供了一种很好的方式<sup>[107]</sup>。Hawker 和 Robb 等人<sup>[108]</sup> 合作制备了一系列聚合物 **112a**、**112b** 和 **112c** (Figure 1.41)，三者的半导体性质可以通过改变聚合物骨架中萘单元的连通性来调节，其中 **112a** 和 **112b** 的 OFET 器件表现出单极 P 型半导体性质，空穴迁移率分别为 0.97 和  $8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。**112c** 聚合物链是连接在缺电子的七元环，其 LUMO 能级相比于 **112a** 和 **112b** 更低且能级分布更加均匀，使 **112c** 展现出双极性半导体性质，空穴和电子迁移率分别为  $6.2 \times 10^{-2}$  和  $8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

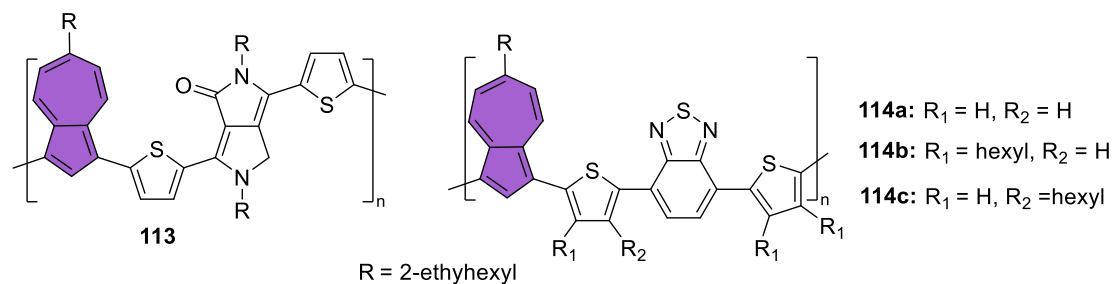


**Figure 1.41.** Synthesis of azulene-based polymers **112** for OFETs

#### 1.4.4 萘在太阳能电池中的应用

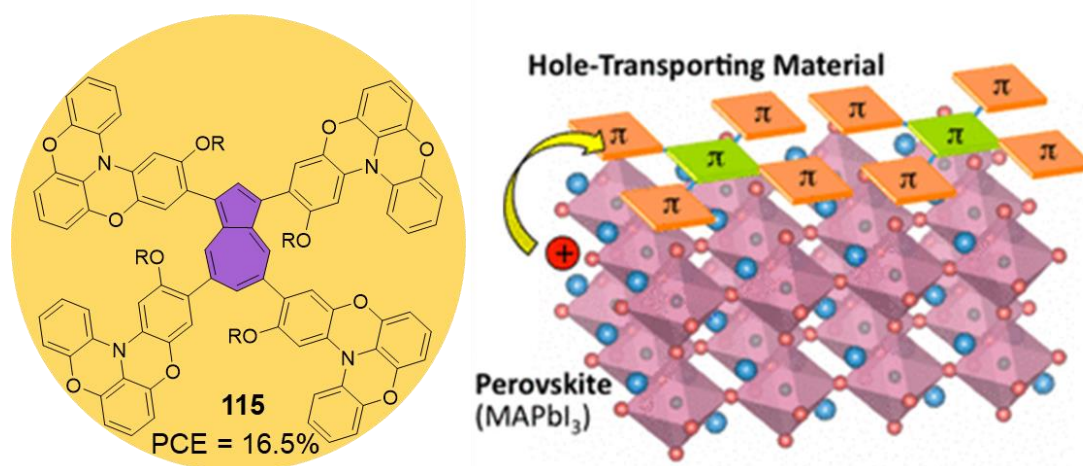
太阳能电池是一种将光伏能源转化为电能的装置，可有效解决能源供应和环境污染问题，近年来受到越来越多的关注<sup>[109]</sup>。萘独特的光学和电子特性使其具备被应用至太阳能电池的潜力。Imahori 和同事开发了两个系列的 D-A 共聚物用于光伏器件 (Figure 1.42)，以五元环连接的萘和噻吩为供电单元，吡咯并吡咯二酮 (DPP) 或苯并噻二唑 (BT) 为电子接受基团。由于 DPP 具有较

强的吸电子能力，聚合物 **113** 的 HOMO–LUMO 能级比聚合物 **114a–114c** 更低。烷基链的引入提高了聚合物的溶解度，但 **114b** 和 **114c** 的能量转化效率 (PCE) 很低，分别为 0.03% 和 0.02%，这主要是由于扭曲的主链结构引起  $\pi$  电子在聚合物主链上的较低的离域，减少了电荷传输，从而导致了较低的短路电流密度 ( $J_{sc}$ ) 值。



**Figure 1.42.** Synthesis of azulene-based copolymers **113** and **114** for OFETs

Murata 课题组<sup>[110]</sup>合成了一种将四个三芳胺衍生物偶联到萘基团上的二维扩展  $\pi$  体系化合物 **115** (Figure 1.43)，以及包括 Spiro-OMeTAD 在内的四种参比化合物用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料。在相同的条件下，**115** 作为钙钛矿太阳能电池的 PCE 为 16.5%，比 Spiro-OMeTAD 的标准器件 (PCE= 13.6%) 有更好的性能。理论计算表明，化合物 **115** 具有平面取向的二维扩展  $\pi$ -体系，比具有扭曲骨架的 Spiro-OMeTAD 更有利于电荷收集，这也解释了为什么基于萘基团的 **115** 比 Spiro-OMeTAD 具有更好的性能。



**Figure 1.43.** Application of azulene-based materials **115** in solar cell<sup>[110]</sup>

## 1.5 小结

在石墨烯中引入缺陷可显著影响石墨烯的导电性质和力学性能，使其具有半导体的性质。含有非六边形环的 PAHs 及其杂原子类似物常被认为是研究缺陷石墨烯的合适模型。其中，萘本身作为石墨烯片段的一种缺陷形式，越来越受到科学家们的关注。尽管现在有比较成熟的方法来合成萘及其衍生物，然而大部分手段都比较繁琐，使得萘及其衍生物的合成困难重重。

本章中介绍了萘的发展历史，总结了利用有机合成构筑含萘 PAHs 的研究进展，和萘优异的光电性质在刺激响应材料以及有机半导体和太阳能电池方面的应用。但由于缺乏构建萘结构及将其整合到 PAHs 中的通用方法，使得在不同 PAHs 中引入萘单元充满挑战。因此发展一种更加高效的策略来构建含萘 PAHs 对构建更多非苯类共轭骨架结构有着极为重要的意义，也为研究含萘 PAHs 在器件中的应用提供更多的实验和理论依据。我们相信通过不断的尝试，设计合成出更多新奇的结构，萘化学肯定会迎来新发展，含有萘结构的材料也会在实际应用中大放异彩。

## 1.6 参考文献

- [1] Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K. New advances in nanographene chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643.
- [2] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [3] Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Semiconducting  $\pi$ -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [4] Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A roadmap for graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
- [5] Wang, X.-Y.; Yao, X.; Müllen, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the graphene era. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1099–1144.
- [6] Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K. Bottom-up synthesis of chemically precise graphene nanoribbons. *Chem. Rev.* **2015**, *15*, 295–309.

- [7] Wang, X.; Sun, G.; Routh, P.; Kim, D.-H.; Huang, W.; Chen, P. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7067–7098.
- [8] Li, Z.; Lin, J.; Li, B.; Yu, C.; Wang, H.; Li, Q. Construction of heteroatom-doped and three-dimensional graphene materials for the applications in supercapacitors: A review. *J. Energy Storage* **2021**, *44*, 103437.
- [9] Chaolumen; Stepek, I. A.; Yamada, K. E.; Ito, H.; Itami, K. Construction of Heptagon-Containing Molecular Nanocarbons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23508–23532.
- [10] Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- [11] Liu, P.; Chen, X.-Y.; Cao, J.; Ruppenthal, L.; Gottfried, J. M.; Müllen, K.; Wang, X.-Y. Revisiting Acepleiadylene: Two-Step Synthesis and  $\pi$ -Extension toward Nonbenzenoid Nanographene. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5314–5318.
- [12] Skowron, S. T.; Lebedeva, I. V.; Popov, A. M.; Bichoutskaia, E. Energetics of atomic scale structure changes in graphene. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3143–3176.
- [13] Nestoros, E.; Stuparu, M. C. Corannulene: a molecular bowl of carbon with multifaceted properties and diverse applications. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6503–6519.
- [14] Majewski, M. A.; Stępień, M. Bowls, Hoops, and Saddles: Synthetic Approaches to Curved Aromatic Molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 86–116.
- [15] Hafner, K.; Süß, H. U. 1,3,5-Tri-tert-Butylpentalene. A Stabilized Planar  $8\pi$ -Electron System. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 575–577.
- [16] Dauben, H. J.; Bertelli, D. J. HEPTALENE. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4659–4660.
- [17] Gordon, M. The Azulenes. *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 127–200.
- [18] Hafner, D. D. K. Neuere Ergebnisse der Azulen-Chemie. *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 419–430.

- [19] Plattner, P. A.; St. Pfau, A. Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe V. Über die Darstellung des Grundkörpers der Azulene-Reihe. *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20*, 224–232.
- [20] Huang, J.; Huang, S.; Zhao, Y.; Feng, B.; Jiang, K.; Sun, S.; Ke, C.; Kymakis, E.; Zhuang, X. Azulene-Based Molecules, Polymers, and Frameworks for Optoelectronic and Energy Applications. *Small Methods* **2020**, *4*, 2000628.
- [21] Shevyakov, S. V.; Li, H.; Muthyala, R.; Asato, A. E.; Croney, J. C.; Jameson, D. M.; Liu, R. S. H. Orbital Control of the Color and Excited State Properties of Formylated and Fluorinated Derivatives of Azulene. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3295–3299.
- [22] Michl, J.; Thulstrup, E. W. Why is azulene blue and anthracene white? a simple molecular picture. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205–209.
- [23] Konishi, A.; Yasuda, M. Breathing New Life into Nonalternant Hydrocarbon Chemistry: Syntheses and Properties of Polycyclic Hydrocarbons Containing Azulene, Pentalene, and Heptalene Frameworks. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 195–212.
- [24] Xin, H.; Gao, X. Application of Azulene in Constructing Organic Optoelectronic Materials: New Tricks for an Old Dog. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945–956.
- [25] Xin, H.; Hou, B.; Gao, X. Azulene-Based  $\pi$ -Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1737–1753.
- [26] Murfin, L. C.; Lewis, S. E. Azulene—A Bright Core for Sensing and Imaging. *Molecules* **2021**, *26*, 353.
- [27] Zhou, Y.; Zou, Q.; Qiu, J.; Wang, L.; Zhu, L. Rational Design of a Green-Light-Mediated Unimolecular Platform for Fast Switchable Acidic Sensing. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 550–556.
- [28] Anderson, A. G.; Nelson, J. A. Azulene. I. An Improved Synthesis<sup>1a,b</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 232–235.
- [29] E. h. Karl Ziegler, K. H. Eine rationelle Synthese des Azulens. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 301.

- [30] Nozoe, T.; Takase, K.; Nakazawa, T.; Fukuda, S. The formation of azulene derivatives from 2H-cyclohepta[b]furan-2-one derivatives. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 3357–3368.
- [31] Yoshikatsu, M.; Shigeoya, N.; Hiroshi, K.; Masao, K. Radical Formation Initiated by the Biphotonic Excitation of Acridone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3373–3377.
- [32] Márquez, I. R.; Castro-Fernández, S.; Millán, A.; Campaña, A. G. Synthesis of distorted nanographenes containing seven- and eight-membered carbocycles. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705–6718.
- [33] Sasaki, Y.; Takase, M.; Okujima, T.; Mori, S.; Uno, H. Synthesis and Redox Properties of Pyrrole- and Azulene-Fused Azacoronene. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1900–1903.
- [34] Narita, M.; Teraoka, T.; Murafuji, T.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Mori, S.; Uno, H.; Kanegawa, S.; Sato, O.; Goto, K.; Tani, F. An Azulene-Based Chiral Helicene and Its Air-Stable Cation Radical. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1867–1873.
- [35] Shi, X.; Sasmal, A.; Soulé, J.-F.; Doucet, H. Metal-Catalyzed C–H Bond Activation of 5-Membered Carbocyclic Rings: A Powerful Access to Azulene, Acenaphthylene and Fulvene Derivatives. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 143–157.
- [36] Uehara, K.; Mei, P.; Murayama, T.; Tani, F.; Hayashi, H.; Suzuki, M.; Aratani, N.; Yamada, H. An Anomalous Antiaromaticity That Arises from the Cycloheptatrienyl Anion Equivalent. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 4508–4511.
- [37] Jiang, Q.; Tao, T.; Phan, H.; Han, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Heng, T. S.; Li, G.; Yuan, L.; Ding, J.; Chi, C. Diazuleno-s-indacene Diradicaloids: Syntheses, Properties, and Local (anti)Aromaticity Shift from Neutral to Dicationic State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16737–16741.
- [38] Chaolumen; Ito, H.; Itami, K. An axially chiral 1,1'-biazulene and its  $\pi$ -extended derivative: synthesis, structures and properties. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9606–9609.

- [39] Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. Azulene-Fused Linear Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Small Bandgap, High Stability, and Reversible Stimuli Responsiveness. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585–5588.
- [40] Pigulski, B.; Shoyama, K.; Würthner, F. NIR-Absorbing  $\pi$ -Extended Azulene: Non-Alternant Isomer of Terrylene Bisimide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15908–15912.
- [41] Koide, T.; Takesue, M.; Murafuji, T.; Satomi, K.; Suzuki, Y.; Kawamata, J.; Terai, K.; Suzuki, M.; Yamada, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Tani, F. An Azulene-Fused Tetracene Diimide with a Small HOMO–LUMO Gap. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1010–1014.
- [42] Xin, H.; Li, J.; Yang, X.; Gao, X. Azulene-Based BN-Heteroaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *85*, 70–78.
- [43] Qiu, Z.; Asako, S.; Hu, Y.; Ju, C.-W.; Liu, T.; Rondin, L.; Schollmeyer, D.; Lauret, J.-S.; Müllen, K.; Narita, A. Negatively Curved Nanographene with Heptagonal and [5]Helicene Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14814–14819.
- [44] del Valle, J. C.; Catalán, J. Kasha's rule: a reappraisal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 10061–10069.
- [45] Xin, H.; Li, J.; Lu, R.-Q.; Gao, X.; Swager, T. M. Azulene–Pyridine-Fused Heteroaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13598–13605.
- [46] Nobusue, S.; Fujita, K.; Tobe, Y. Skeletal Rearrangement of Twisted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Scholl Reaction Conditions. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3227–3230.
- [47] Yang, X.; Rominger, F.; Mastalerz, M. Contorted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Two Embedded Azulene Units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17577–17582.
- [48] Ma, J.; Fu, Y.; Dmitrieva, E.; Liu, F.; Komber, H.; Hennersdorf, F.; Popov, A. A.; Weigand, J. J.; Liu, J.; Feng, X. Helical Nanographenes Containing an Azulene Unit: Synthesis, Crystal Structures, and Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637–5642.

- [49] Han, Y.; Xue, Z.; Li, G.; Gu, Y.; Ni, Y.; Dong, S.; Chi, C. Formation of Azulene-embedded Nanographene via Unusual Naphthalene to Azulene Rearrangement During Scholl Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9026–9031.
- [50] Das, S.; Wu, J. Toward Singlet–Triplet Bistable Nonalternant Kekulé Hydrocarbons: Azulene-to-Naphthalene Rearrangement. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5854–5857.
- [51] Zhang, X. S.; Huang, Y. Y.; Zhang, J.; Meng, W.; Peng, Q.; Kong, R.; Xiao, Z.; Liu, J.; Huang, M.; Yi, Y.; Chen, L.; Fan, Q.; Lin, G.; Liu, Z.; Zhang, G.; Jiang, L.; Zhang, D. Dicyclohepta[ijkl,uvw]rubicene with Two Pentagons and Two Heptagons as a Stable and Planar Non-benzenoid Nanographene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3529–3533.
- [52] Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Yamada, K.-i.; Takasu, K. Helical Nanographenes Embedded with Contiguous Azulene Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13322–13327.
- [53] Senese, A. D.; Chalifoux, W. A. Nanographene and Graphene Nanoribbon Synthesis via Alkyne Benzannulations. *Molecules* **2019**, *24*, 118.
- [54] Konishi, A.; Morinaga, A.; Yasuda, M. Construction of Polycyclic  $\pi$ -Conjugated Systems Incorporating an Azulene Unit Following the Oxidation of 1,8-Diphenyl-9,10-bis(phenylethynyl)phenanthrene. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8548–8552.
- [55] Chen, X.; Lu, P.; Wang, Y. Four Iodine-Mediated Electrophilic Cyclizations of Rigid Parallel Triple Bonds Mapped from 1,8-Dialkynyl naphthalenes. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8105–8114.
- [56] Huang, X.; Zeng, L.; Zeng, Z.; Wu, J. Intramolecular Domino Electrophilic and Thermal Cyclization of peri-Ethynylene Naphthalene Oligomers. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14907–14915.
- [57] Hibi, D.; Kitabayashi, K.; Fujita, K.; Takeda, T.; Tobe, Y. Diindenopyrenes: Extended 1,6- and 1,8-Pyrenoquinodimethanes with Singlet Diradical Characters. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *81*, 3735–3743.



- [58] Yamamoto, K.; Ie, Y.; Tohnai, N.; Kakiuchi, F.; Aso, Y. Antiaromatic character of cycloheptatriene-bis-annelated indenofluorene framework mainly originated from heptafulvene segment. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 17663.
- [59] Liu, J.; Mishra, S.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Urgel, J. I.; Fabrizio, A.; Lohr, T. G.; Ma, J.; Komber, H.; Baumgarten, M.; Corminboeuf, C.; Berger, R.; Ruffieux, P.; Müllen, K.; Fasel, R.; Feng, X. Open-Shell Nonbenzenoid Nanographenes Containing Two Pairs of Pentagonal and Heptagonal Rings. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12011–12020.
- [60] Konishi, A.; Horii, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Yasuda, M. Open-Shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10165–10170.
- [61] Horii, K.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Konishi, A.; Yasuda, M. Bis-periazulene (Cyclohepta[def]fluorene) as a Nonalternant Isomer of Pyrene: Synthesis and Characterization of Its Triaryl Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 3370–3375.
- [62] Sun, Q.; Zhang, R.; Qiu, J.; Liu, R.; Xu, W. On-Surface Synthesis of Carbon Nanostructures. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705630.
- [63] Rizzo, D. J.; Veber, G.; Cao, T.; Bronner, C.; Chen, T.; Zhao, F.; Rodriguez, H.; Louie, S. G.; Crommie, M. F.; Fischer, F. R. Topological band engineering of graphene nanoribbons. *Nature* **2018**, *560*, 204–208.
- [64] Clair, S.; de Oteyza, D. G. Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools and Strategies for On-Surface Synthesis. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4717–4776.
- [65] Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Persson, M.; Peters, M. V.; Hecht, S. Nanoarchitectures by covalent assembly of molecular building blocks. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691.
- [66] Huang, P. Y.; Ruiz-Vargas, C. S.; van der Zande, A. M.; Whitney, W. S.; Levendorf, M. P.; Kevek, J. W.; Garg, S.; Alden, J. S.; Hustedt, C. J.; Zhu, Y.;

- Park, J.; McEuen, P. L.; Muller, D. A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature* **2011**, *469*, 389–392.
- [67] Mishra, S.; Lohr, T. G.; Pignedoli, C. A.; Liu, J.; Berger, R.; Urgel, J. I.; Müllen, K.; Feng, X.; Ruffieux, P.; Fasel, R. Tailoring Bond Topologies in Open-Shell Graphene Nanostructures. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11917–11927.
- [68] Hieulle, J.; Carbonell-Sanromà, E.; Vilas-Varela, M.; Garcia-Lekue, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Pascual, J. I. On-Surface Route for Producing Planar Nanographenes with Azulene Moieties. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 418–423.
- [69] Lohr, T. G.; Urgel, J. I.; Eimre, K.; Liu, J.; Di Giovannantonio, M.; Mishra, S.; Berger, R.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Fasel, R.; Feng, X. On-Surface Synthesis of Non-Benzenoid Nanographenes by Oxidative Ring-Closure and Ring-Rearrangement Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13565–13572.
- [70] Fan, Q.; Martin-Jimenez, D.; Ebeling, D.; Krug, C. K.; Brechmann, L.; Kohlmeyer, C.; Hilt, G.; Hieringer, W.; Schirmeisen, A.; Gottfried, J. M. Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17713–17720.
- [71] Hou, I. C.-Y.; Sun, Q.; Eimre, K.; Di Giovannantonio, M.; Urgel, J. I.; Ruffieux, P.; Narita, A.; Fasel, R.; Müllen, K. On-Surface Synthesis of Unsaturated Carbon Nanostructures with Regularly Fused Pentagon–Heptagon Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10291–10296.
- [72] Dong, J.-X.; Zhang, H.-L. Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1097–1104.
- [73] Zeng, H. N.; Zhuang, M. P.; Xu, J. Azulene in Polymers and Their Properties. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1904–1915.
- [74] Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Iftime, G.; Razus, A. C.; Nakatani, K.; Delaire, J. A. Azo-azulene derivatives as second-order nonlinear optical chromophores. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2599–2608.
- [75] Iftime, G.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K.; Razus, A. C. Push-pull azulene-based chromophores with nonlinear optical properties. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6853–6856.

- [76] Migalska-Zalas, A.; El kouari, Y.; Touhtouh, S. Methodologies for computing UV–VIS spectra and nonlinear properties of azo-azulene derivatives. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1639–1643.
- [77] Białek, M. J.; Latos-Grażyński, L. Aromaticity switching via azulene transformations in azulene-bridged A,D-dithiahexaphyrin. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1837–1840.
- [78] Hou, I. C.-Y.; Berger, F.; Narita, A.; Müllen, K.; Hecht, S. Proton-Gated Ring-Closure of a Negative Photochromic Azulene-Based Diarylethene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18532–18536.
- [79] Lvov, A. G.; Bredihhin, A. Azulene as an ingredient for visible-light- and stimuli-responsive photoswitches. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 4460–4468.
- [80] Umeyama, T.; Watanabe, Y.; Miyata, T.; Imahori, H. Electron-rich Five-membered Ring of Azulene as a Donor Unit in Donor–Acceptor Alternating Copolymers for Polymer Solar Cell Applications. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 47–49.
- [81] Pagba, C.; Zordan, G.; Galoppini, E.; Piatnitski, E. L.; Hore, S.; Deshayes, K.; Piotrowiak, P. Hybrid Photoactive Assemblies: Electron Injection from Host–Guest Complexes into Semiconductor Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9888–9889.
- [82] Zeng, H. N.; Png, Z. M.; Xu, J. Azulene in Polymers and Their Properties. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1904–1915.
- [83] Sekine, T.; Takahashi, J.; Nishishiro, M.; Arai, A.; Wakabayashi, H.; Kurihara, T.; Kobayashi, M.; Hashimoto, K.; Kikuchi, H.; Katayama, T. Tumor-specificity and type of cell death induced by trihaloacetylazulenes in human tumor cell lines. *Anticancer Res.* **2007**, *27*, 133–143.
- [84] Ishihara, M.; Wakabayashi, H.; Motohashi, N.; Sakagami, H. Quantitative structure-cytotoxicity relationship of newly synthesized tropolones determined by a semiempirical molecular-orbital method (PM5). *Anticancer Res.* **2011**, *31*, 515–520.
- [85] Peet; Julia; Bredihhin; Aleksei; Selyutina; Anastasia Antiretroviral (HIV-1) activity of azulene derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *24*, 1653–1657.

- [86] Ramadan, M.; Goeters, S.; Watzer, B.; Krause, E.; Lohmann, K.; Bauer, R.; Hempel, B.; Imming, P. Chamazulene carboxylic acid and matricin: a natural profen and its natural prodrug, identified through similarity to synthetic drug substances. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 1041–1045.
- [87] Rekka, E.; Chrysselis, M.; Siskou, I.; Kourounakis, A. Synthesis of New Azulene Derivatives and Study of Their Effect on Lipid Peroxidation and Lipoyxygenase Activity. *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 904–907.
- [88] Zhang, L. Y.; Fang, Y.; Shi, W. Q.; Zhang, P.; Li, Y.; Yin, S. F. Synthesis and antigastric ulcer activity of novel 5-isopropyl-3,8-dimethylazulene derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 5722–5725.
- [89] Tomiyama, T.; Yokota, M.; Wakabayashi, S.; Kosakai, K.; Yanagisawa, T. Design, synthesis, and pharmacology of 3-substituted sodium azulene-1-sulfonates and related compounds: non-prostanoid thromboxane A<sub>2</sub> receptor antagonists. *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 791–800.
- [90] Nolting, D.; Nickels, M.; Tantawy, M. N.; Yu, J.; Xie, J.; Peterson, T. E.; Crews, B. C.; Marnett, L.; Gore, J. C.; Pham, W. Convergent synthesis and evaluation of <sup>18</sup>F-labeled azulenic COX2 probes for cancer imaging. *Front. Oncol.* **2012**, *2*, 207.
- [91] Zhou, Y.; Zhuang, Y.; Li, X.; Ågren, H.; Yu, L.; Ding, J.; Zhu, L. Frontispiece: Selective Dual-Channel Imaging on Cyanostyryl-Modified Azulene Systems with Unimolecularly Tunable Visible–Near Infrared Luminescence. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7642–7647.
- [92] Murfin, L. C.; Weber, M.; Park, S. J.; Kim, W. T.; Lopez-Alled, C. M.; McMullin, C. L.; Pradaux-Caggiano, F.; Lyall, C. L.; Kociok-Köhn, G.; Wenk, J.; Bull, S. D.; Yoon, J.; Kim, H. M.; James, T. D.; Lewis, S. E. Azulene-Derived Fluorescent Probe for Bioimaging: Detection of Reactive Oxygen and Nitrogen Species by Two-Photon Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19389–19396.
- [93] Takashi, K.; Akihida, K.; Tatsuo, A.; Hirochika, S.; Katsumi, T. Photochemical Cis to Trans One-Way Isomerization of Styrylazulenes on Their Triplet Excited

- State. Examination of Ethylenes with Non-Benzenoid Substituents of Low Triplet Energies. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1674–1679.
- [94] Amir, E.; Amir, R. J.; Campos, L. M.; Hawker, C. J. Stimuli-Responsive Azulene-Based Conjugated Oligomers with Polyaniline-like Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10046–10049.
- [95] Zhou, Y.; Baryshnikov, G.; Li, X.; Zhu, M.; Ågren, H.; Zhu, L. Anti-Kasha's Rule Emissive Switching Induced by Intermolecular H-Bonding. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8008–8016.
- [96] Zheng, Q.; Huang, J.; Sarjeant, A.; Katz, H. E. Pyromellitic Diimides: Minimal Cores for High Mobility n-Channel Transistor Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14410–14411.
- [97] Park, S. K.; Kim, J. H.; Yoon, S.-J.; Kwon, O. K.; An, B.-K.; Park, S. Y. High-Performance n-Type Organic Transistor with a Solution-Processed and Exfoliation-Transferred Two-Dimensional Crystalline Layered Film. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3263–3268.
- [98] Huang, J.; Miragliotta, J.; Becknell, A.; Katz, H. E. Hydroxy-Terminated Organic Semiconductor-Based Field-Effect Transistors for Phosphonate Vapor Detection. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9366–9376.
- [99] Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y. Y.; Dodabalapur, A. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature* **2000**, *404*, 478–481.
- [100] Gao, X.; Di, C.-a.; Hu, Y.; Yang, X.; Fan, H.; Zhang, F.; Liu, Y.; Li, H.; Zhu, D. Core-Expanded Naphthalene Diimides Fused with 2-(1,3-Dithiol-2-Ylidene)Malonitrile Groups for High-Performance, Ambient-Stable, Solution-Processed n-Channel Organic Thin Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3697–3699.
- [101] Smits, E. C. P.; Setayesh, S.; Anthopoulos, T. D.; Buechel, M.; Nijssen, W.; Coehoorn, R.; Blom, P. W. M.; de Boer, B.; de Leeuw, D. M. Near-Infrared Light-Emitting Ambipolar Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 734–738.

- [102] Yamaguchi, Y.; Maruya, Y.; Katagiri, H.; Nakayama, K.; Ohba, Y. Synthesis, properties, and OFET characteristics of 5,5'-di(2-azulenyl)-2,2'-bithiophene (DAzBT) and 2,5-di(2-azulenyl)-thieno[3,2-b]thiophene (DAzTT). *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2316–2319.
- [103] Yamaguchi, Y.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Ohba, Y.; Katagiri, H. Terazulene: A High-Performance n-Type Organic Field-Effect Transistor Based on Molecular Orbital Distribution Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19095–19098.
- [104] Yamaguchi, Y.; Takubo, M.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Koganezawa, T.; Katagiri, H. Terazulene Isomers: Polarity Change of OFETs through Molecular Orbital Distribution Contrast. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11335–11343.
- [105] Xin, H.; Ge, C.; Yang, X.; Gao, H.; Yang, X.; Gao, X. Biazulene diimides: a new building block for organic electronic materials. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6701–6705.
- [106] Xin Hanshen, G. C., Fu Lina, Yang Xiaodi, Gao Xike Naphthalene Diimides Endcapped with Ethynylazulene: Molecular Design, Synthesis and Properties. *Chin. J. Chem.* **2017**, *37*, 711–719.
- [107] Luo, H.; Liu, Z.; Zhang, D. Conjugated D–A terpolymers for organic field-effect transistors and solar cells. *Polym. J.* **2018**, *50*, 21–31.
- [108] Tsurui, K.; Murai, M.; Ku, S.-Y.; Hawker, C. J.; Robb, M. J. Modulating the Properties of Azulene-Containing Polymers through Controlled Incorporation of Regioisomers. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7338–7347.
- [109] Lu, L.; Zheng, T.; Wu, Q.; Schneider, A. M.; Zhao, D.; Yu, L. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12666–12731.
- [110] Nishimura, H.; Ishida, N.; Shimazaki, A.; Wakamiya, A.; Saeki, A.; Scott, L. T.; Murata, Y. Hole-Transporting Materials with a Two-Dimensionally Expanded  $\pi$ -System around an Azulene Core for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656–15659.

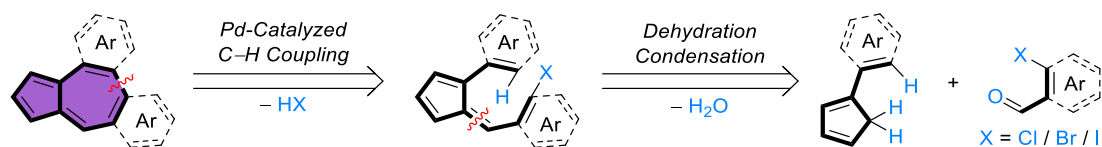
## 第二章 含多个萘单元的稠环芳烃的模块化构建

### 2.1 引言

稠环芳烃 (PAHs) 由于其优良的光电性质, 在有机电子领域具有广阔的应用前景。随着共轭体系的增加, PAHs 的 HOMO-LUMO 能隙会越来越低, 在空气中变得不稳定。为了从根本上改善 PAHs 性能, 化学家们将五元环和七元环等非六元环作为结构缺陷引入多环芳烃中<sup>[1-3]</sup>, 在提高稳定性和溶解度的同时降低其带隙<sup>[4]</sup>。

萘<sup>[5-6]</sup>由五元环和七元环稠合而成, 是苯的非交替异构体, 具有独特的性质, 包括 1.08 D 的偶极矩、较窄的 HOMO-LUMO 能隙和反 Kasha 规则的荧光发射<sup>[7-8]</sup>。基于这些特性, 萘单元被广泛地引入到 PAHs 中, 以调节它们的光电性质。目前把萘引入 PAHs 的通用方法有两种, 一种是以修饰的萘衍生物为构筑单元直接引入 PAHs, 另一种是在 PAHs 合成过程中原位生成萘骨架。尽管前者可用于构建具有  $\sigma$  键连接的萘单元<sup>[9]</sup>和稠环萘<sup>[10-15]</sup>结构的各种 PAHs, 但萘本身的高成本限制了其广泛的应用, 相比之下, 后者提供了一种新思路, 即使用特殊修饰非萘结构单元模块化构建萘骨架<sup>[16-23]</sup>。尽管以七元环<sup>[24-26]</sup>和五元环<sup>[21, 27-28]</sup>为前体制备具有各种取代基的小分子萘的衍生物已被报道, 但在 PAHs 中从非萘单元构建含萘的 PAHs 仍非常具有挑战性。目前文献报道大多集中在使用氧化脱氢或经过重排的 Scholl 反应构建萘单元<sup>[17, 20, 29]</sup>, 或利用表面合成的手段原位得到萘嵌入的稠环化合物<sup>[30-32]</sup>。

本章中我们设计了一种模块化构筑含萘 PAHs 的方法, 逆合成分析表明萘骨架的高效构建可通过芳基环戊二烯和邻卤代芳基醛之间两步 [4+3] 环化实现 (Figure 2.1)。这种合成策略有助于高效制备一系列含萘的 PAHs。我们通过环戊二烯的亚甲基和羰基之间的脱水缩合形成含有双键和芳基卤素的中间体, 随后使用钨催化的分子内 C-H 偶联构建数个含萘结构的 PAHs, 包括 dibenzo[*e,g*]azulene (DBA)、benzo[1,2-*f*:5,4-*f'*]diazulene (BDA1) 和 naphtho[2,3-*f*:6,7-*f'*]diazulene (NDA)。本章重点研究了该系列化合物的物理化学性质, 以及萘结构对体系芳香性的影响。



**Figure 2.1** Retrosynthetic analysis indicates that the fused five and seven-membered ring skeleton of azulene might be built through a two-step [4+3] annulation approach.

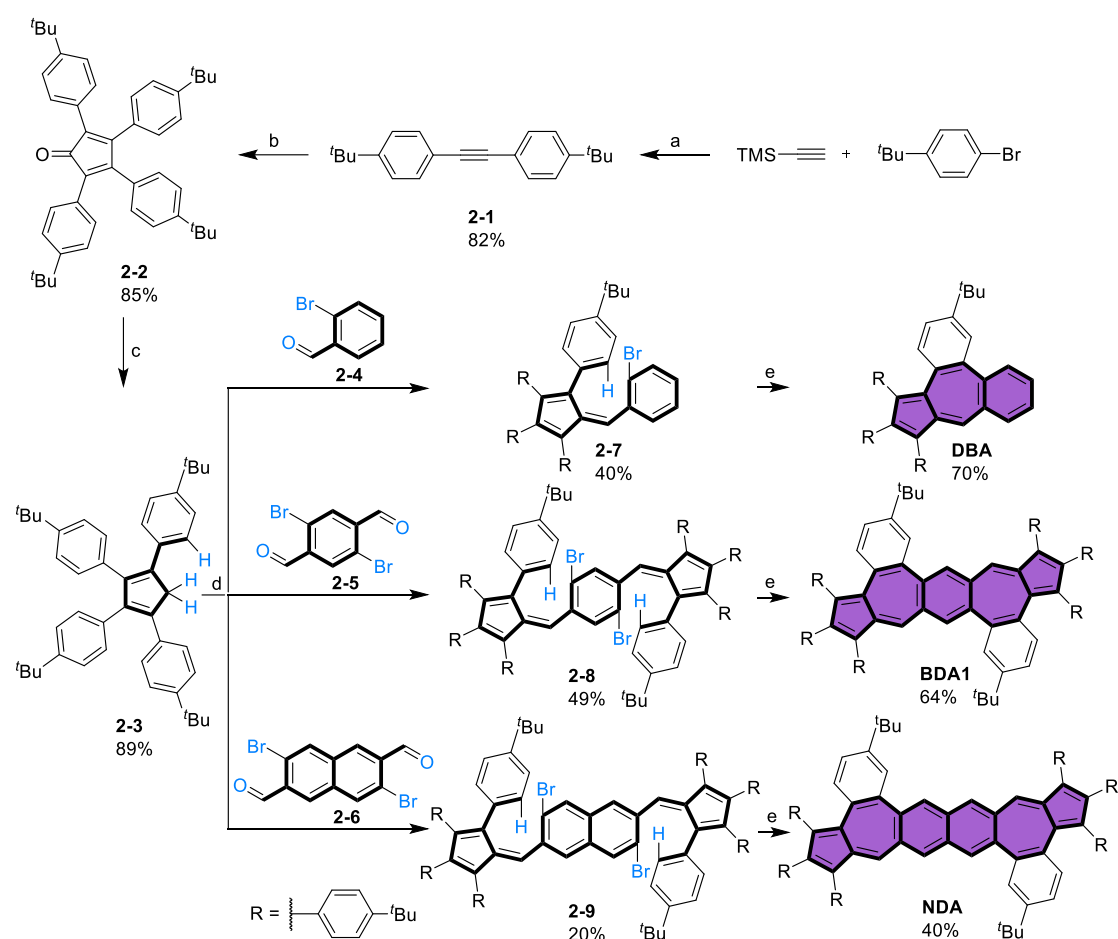
## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验试剂与仪器

所有溶剂和试剂均为商品化购买，可直接使用。实验使用的无水溶剂按照文献除水干燥后保存或使用。目标化合物的后处理过程中，使用烟台黄海公司 300-400 目硅胶进行柱色谱检测；使用 Bruker AVANCE NEO 500 核磁共振仪测得氢谱、碳谱、ROESY 和 COESY 谱，测试用的氘代剂均为氘代氯仿（CDCl<sub>3</sub>），内标为四甲基硅烷（TMS），其中 <sup>1</sup>H NMR 谱用 CDCl<sub>3</sub> 标准峰 7.26 ppm 及 TMS 标准峰 0.00 ppm 来定标，<sup>13</sup>C NMR 谱用 CDCl<sub>3</sub> 标准峰 77.00 ppm 定标。高分辨率质谱（HRMS）使用 Water Synapt-G2-Si 电喷雾电离飞行时间质谱，样品溶解在甲醇里进行测试；紫外可见吸收测量是使用常规石英比色皿在 Shimadzu UV-VIS-NIR (UV3600Plus+UV2700) 光谱仪测量，狭缝宽度设置为 2 nm；用石英比色皿在稳态瞬态荧光光谱仪（+一体化荧光光谱仪 FS5）（FLS1000+FS5）上记录荧光光谱数据并测定化合物荧光量子效率和荧光寿命；循环伏安（CV）和差分脉冲伏安法（DPV）测试使用的是 Zahner 电化学工作站。X 射线单晶测试数据是通过 X 单晶射线衍射仪（Bruker D8 Venture diffractometer with PHOTON III detector）收集。



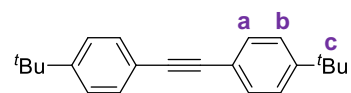
## 2.2.2 化合物合成



**Scheme 2.1.** Reaction conditions: a)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{DBU}$ , toluene,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; b)  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ , reflux; c)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ , ether,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{NaOMe}$ ,  $\text{MeOH}$  /  $\text{THF}$ , reflux; e)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , toluene, reflux.

化合物 2-4 直接购买获得，醛基中间体 2-5 和 2-6 根据文献报道的方法合成<sup>[33-34]</sup>。

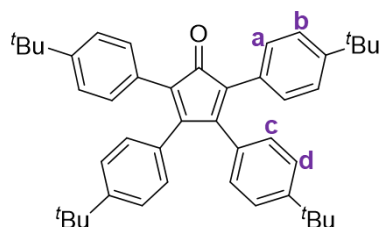
## 化合物 2-1 的合成



**2-1:** 100-mL 史莱克管中，依次加入 18 mL 甲苯、12 mL 去离子水、21 mL 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU) 和 4-叔丁基溴苯 (2.13 g, 10.0 mmol)，冷冻-解冻抽换气 3 次，随后加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (421 mg, 0.06 mmol)、 $\text{CuI}$  (95 mg, 0.05 mmol) 以及三甲基硅基乙炔 (790 mg, 5.0 mmol)，再次冷冻-解冻抽换气 3 次，室温搅拌几分钟后，在氮气气体保护下缓慢加热至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  反应过夜。反应结束后，冷却至室温，倒入 100 mL 水中，析出大量固体，过滤不溶物，滤饼用 100 mL 二氯甲烷洗涤，在用二氯甲烷萃取 3 次，合并有机相，

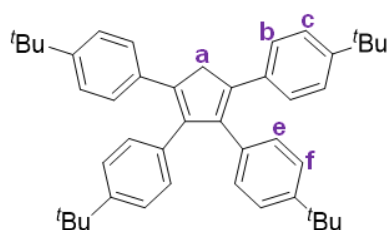
无水硫酸钠干燥，有机相浓缩至干，粗产品使用柱层析分离（淋洗剂为石油醚），得到 1.2 g 白色固体产物 **2-1**，产率 82%。 $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.45 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H,  $\text{H}_a$ ), 7.36 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H,  $\text{H}_b$ ), 1.33 (s, 18H,  $\text{H}_c$ ).

### 化合物 **2-2** 的合成



**2-2**: 依次称量  $\text{PdCl}_2$  (13.6 mg, 0.076 mmol)、 $\text{CuCl}_2$  (102 mg, 0.76 mmol) 和化合物 **2-1** (443 mg, 1.53 mmol) 加入 50-mL 干燥的封管，随后用一氧化碳气球置换气三次。最后加入除过氧的 15 mL 干燥的二氯甲烷，室温搅拌几分钟后，缓慢加热至  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，在一氧化碳氛围下反应 24 小时。反应结束后，冷却至室温，倒入 50 mL 水中，析出大量固体，过滤，滤饼用 50 mL 二氯甲烷洗涤，然后用二氯甲烷萃取 3 次，合并有机相，无水硫酸钠干燥，有机相浓缩至干，粗产品使用柱层析分离（淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=10 / 1 至 5 / 1），得到 394 mg 紫黑色固体产物 **2-2**，产率 85%。 $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.26 – 7.19 (m, 8H,  $\text{H}_{e/f}$ ), 7.12 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H,  $\text{H}_c$ ), 6.87 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H,  $\text{H}_b$ ), 1.29 (s, 18H,  $\text{H}'_{\text{Bu}}$ ), 1.27 (s, 18H,  $\text{H}''_{\text{Bu}}$ ).

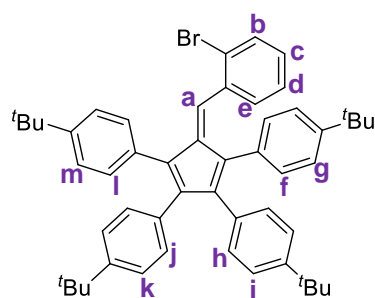
### 化合物 **2-3** 的合成



**2-3**: 50-mL 干燥的封管中，依次加入  $\text{LiAlH}_4$  (470 mg, 12.4 mmol) 和  $\text{AlCl}_3$  (413 mg, 3.1 mmol)，再缓慢加入 10 mL 无水乙醚溶解后，室温搅拌 5 分钟至均匀灰色悬浊液。随后向上述体系中缓慢滴加化合物 **2-2** (472 mg, 0.775 mmol) 和干燥乙醚 (10 mL) 组成的溶液，封管密封，升温至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  反应 48 小时。反应结束后，冷却至室温，缓慢滴加冰水淬灭反应直至不再冒泡为止，倒入 50

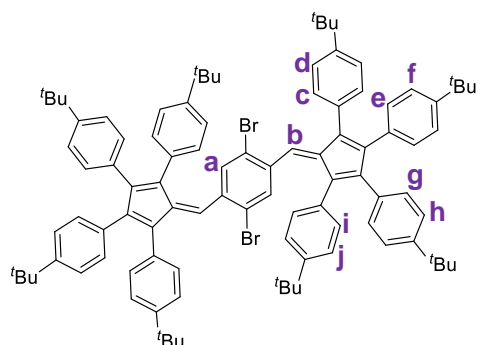
mL 水中，析出固体，然后用乙酸乙酯萃取 3 次，合并有机相，无水硫酸钠干燥，有机相浓缩至干，粗产品使用柱层析分离（淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=40 / 1），得到 407 mg 白色固体产物 **2-3**，产率 85%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  7.23 – 7.15 (m, 8H, H<sub>e/f</sub>), 7.12 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H, H<sub>c</sub>), 6.87 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H, H<sub>b</sub>), 4.00 (s, 2H, H<sub>a</sub>), 1.28 (s, 18H, H<sub>i</sub>), 1.26 (s, 18H, H<sub>g</sub>); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  149.2, 148.9, 144.8, 138.0, 134.1, 133.8, 129.3, 127.0, 125.0, 124.6, 45.3, 34.4, 34.4, 31.3, 31.3. HRESI-MS Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>54</sub>:  $m/z = 595.4298$  [ $M + H$ ]<sup>+</sup>; found: 595.4323.

### 化合物 **2-7** 的合成



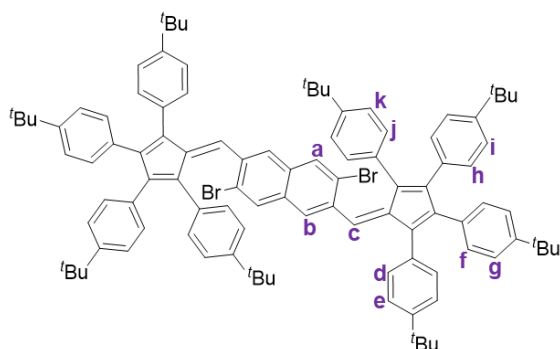
**2-7**:手套箱中，称量 **2-3** (290 mg, 0.49 mmol)，2-溴苯甲醛 **1-4** (452 mg, 2.45 mmol) 和干燥的甲醇钠固体 (264 mg, 4.9 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中，随后加入 10 mL 无水甲醇和 10 mL 无水四氢呋喃，加入完毕后，封管密封，缓慢升温至 70 °C 反应，升温过程中，体系颜色变为深红色，70 °C 继续反应 24 小时。反应结束后，冷却至室温，倒入 50 mL 水中，析出大量固体，然后用乙酸乙酯萃取 3 次，合并有机相，无水硫酸钠干燥，有机相浓缩至干，粗产品使用柱层析分离（淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=15 / 1 至 10 / 1）得到 260 mg 砖红色固体 **2-7**，产率 69.7%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  7.36 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 7.31 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, H<sub>g</sub>), 7.25 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H, H<sub>a/f</sub>), 7.02 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H, H<sub>m/i</sub>), 6.84 – 6.78 (m, 8H, H<sub>h/f/k/l</sub>), 6.76 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 6.67 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>e</sub>), 6.51 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>d</sub>), 1.33 (s, 7H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>), 1.23 (s, 8H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>), 1.21 (s, 7H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>), 1.16 (s, 7H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  149.1, 148.9, 148.9, 147.8, 138.8, 136.9, 133.3, 132.8, 132.5, 132.4, 132.2, 131.1, 131.0, 130.3, 130.1, 130.0, 128.3, 125.6, 124.6, 123.9, 123.8, 123.8, 123.4, 34.5, 34.3, 34.2, 31.4, 31.3, 31.3, 31.2. HRESI-MS Calcd for C<sub>52</sub>H<sub>57</sub>Br:  $m/z = 761.3716$  [ $M + H$ ]<sup>+</sup>; found: 761.3699.

## 化合物 2-8 的合成



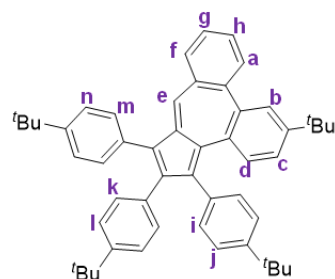
**2-8:** 手套箱中, 称量 **2-3** (230 mg, 0.39 mmol)、**2-5** (47 mg, 0.16 mmol) 和干燥的甲醇钠固体 (174 mg, 3.2 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中, 随后加入 10 mL 无水甲醇和 10 mL 无水四氢呋喃, 加入完毕后, 封管密封, 缓慢升温至 70 °C 反应, 升温过程中, 体系颜色变为深红色, 70 °C 继续反应 24 小时。反应结束后, 冷却至室温, 倒入 50 mL 水中, 析出大量固体, 然后用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩至干, 粗产品使用柱层析分离 (淋洗剂为石油醚: 二氯甲烷=10 / 1 至 5 / 1) 得到 100 mg 砖红色固体产物 **2-8**, 产率 48%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> 7.29 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>j</sub>), 7.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>i</sub>), 7.00 (dd, *J*<sub>1</sub> = 8.5, *J*<sub>2</sub> = 8.5 Hz, 4H, H<sub>d/h</sub>), 6.82 (s, 1H, H<sub>a</sub>), 6.77 (m, 8H, H<sub>c/e/f/g</sub>), 6.71 (s, 1H, H<sub>b</sub>), 1.35 (s, 9H, H<sup>t</sup>Bu), 1.21 (s, 9H, H<sup>t</sup>Bu), 1.19 (s, 9H, H<sup>t</sup>Bu), 1.02 (s, 9H, H<sup>t</sup>Bu). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub> 149.1, 148.9, 147.8, 142.6, 136.8, 136.7, 135.1, 132.3, 132.2, 130.9, 130.0, 130.0, 129.9, 124.6, 124.0, 123.9, 123.8, 34.5, 34.4, 34.3, 34.1, 31.4, 31.3, 31.2. HRESI-MS Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>: *m/z* = 1443.6890 [*M* + H]<sup>+</sup>; found: 1443.7002.

## 化合物 2-9 的合成



**2-9:** 手套箱中, 称量 **2-3** ((138 mg, 0.23 mmol)、**2-6** (33 mg, 0.097 mmol) 和干燥的甲醇钠固体 (104 mg, 1.93 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中, 随后加入 4 mL 无水甲醇和 4 mL 无水四氢呋喃, 加入完毕后, 封管密封, 缓慢升温至 70 °C 反应, 升温过程中, 体系颜色变为红色, 70 °C 继续反应 24 小时。反应结束后, 冷却至室温, 倒入 40 mL 水中, 析出大量固体, 然后用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩至干, 粗产品使用柱层析分离 (淋洗剂为石油醚: 二氯甲烷=15 / 1 至 5 / 1) 得到 29 mg 砖红色固体产物 **2-9**, 产率 20%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> 7.31 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>k</sub>), 7.28 (s, 1H, H<sub>a</sub>), 7.23 (m, 3H, H<sub>b/j</sub>), 7.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H<sub>i</sub>), 6.99 (m, 3H, H<sub>c/e</sub>), 6.77 (m, 6H, H<sub>h/g/d</sub>), 6.62 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>f</sub>), 1.34 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), 1.34 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.20 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.19 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 0.81 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub> 149.2, 149.0, 148.9, 147.8, 147.1, 146.4, 142.5, 138.3, 135.1, 134.4, 133.5, 132.4, 132.3, 132.1, 131.5, 131.1, 130.7, 130.7, 130.1, 130.0, 130.0, 124.6, 123.9, 123.9, 123.7, 131.5, 34.5, 34.4, 34.3, 33.8, 31.4, 31.3, 31.2, 30.8. HRESI-MS Calcd for C<sub>102</sub>H<sub>110</sub>Br<sub>2</sub>: *m/z* = 1493.7047 [*M* + H]<sup>+</sup>; found: 1493.6996.

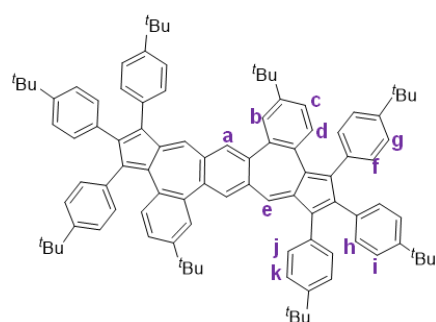
### 化合物 DBA 的合成



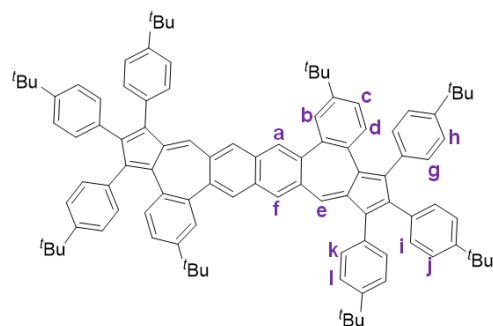
**DBA:** 手套箱中, 依次称量 **2-7** (260 mg, 0.34 mmol)、四 (三苯基膦) 钯 (40 mg, 0.034 mmol) 和碳酸铯 (333 mg, 1.0 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中, 随后加入 8 mL 无水甲苯, 加入完毕后, 封管密封, 缓慢升温至 120 °C 反应 16 小时。反应结束后, 冷却至室温, 倒入 40 mL 水中, 析出固体, 然后用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩至干, 粗产品使用柱层析分离 (淋洗剂为石油醚 / 乙酸乙酯=100 / 1) 得到 93 mg 紫黑色固体产物 **DBA**, 产率 40%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> 7.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sub>a</sub>), 7.73 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 7.50 – 7.44 (m, 2H, H<sub>h/f</sub>), 7.38 (s, 1H, H<sub>e</sub>), 7.37 – 7.34 (m, 1H, H<sub>g</sub>), 7.32 – 7.29 (m, 2H, H<sub>d/n</sub>), 7.28 (s, 1H, H<sub>j</sub>), 7.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>m</sub>), 7.12 (d,

$J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_g$ ), 7.09 (dd,  $J_1 = 8.5$ ,  $J_2 = 2.0$  Hz, 1H,  $H_g$ ), 7.07 – 7.05 (m, 2H,  $H_i$ ), 7.05 – 7.01 (m, 2H,  $H_i$ ), 6.76 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_k$ ), 1.35 (s, 9H,  $H_{tBu}$ ), 1.33 (s, 9H,  $H_{tBu}$ ), 1.30 (s, 9H,  $H_{tBu}$ ), 1.26 (s, 9H,  $H_{tBu}$ );  $^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$  149.1, 148.9, 148.9, 147.8, 146.3, 146.1, 142.5, 138.8, 136.9, 134.9, 133.3, 132.8, 132.5, 132.4, 132.2, 131.1, 131.0, 130.9, 130.3, 130.1, 130.0, 128.3, 125.6, 124.6, 123.9, 123.8, 123.8, 123.4, 34.5, 34.3, 34.2, 31.4, 31.3, 31.3, 31.2. HRESI-MS Calcd for  $C_{52}H_{56}$ :  $m/z = 681.4455 [M + H]^+$ ; found: 681.4438.

### 化合物 **BDA1** 的合成



**BDA1**: 手套箱中, 依次称量 **2-8** (50 mg, 0.035 mmol)、四(三苯基膦)钯 (8 mg, 0.0007 mmol) 和碳酸铯 (68 mg, 0.21 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中, 随后加入 8 mL 无水甲苯, 加入完毕后, 封管密封, 缓慢升温至 120 °C 反应 12 小时。反应结束后, 冷却至室温, 倒入 40 mL 水中, 析出固体, 然后用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩至干, 粗产品使用柱层析分离 (淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=15 / 1 至 10 / 1) 得到 29 mg 深棕色固体 **BDA1**, 产率 64%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$  7.88 (s, 1H,  $H_a$ ), 7.67 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H,  $H_b$ ), 7.43 (s, 1H,  $H_c$ ), 7.33 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_k$ ), 7.26 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H,  $H_d$ ), 7.16 (d,  $J = 8.5$  Hz, 3H,  $H_j$ ), 7.13 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_g$ ), 7.06 (m, 4H,  $H_{c/i}$ ), 6.99 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_f$ ), 6.78 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_h$ ), 1.35 (s, 9H,  $H_{tBu}$ ), 1.29 (s, 9H,  $H_{tBu}$ ), 1.29 (s, 18H,  $H_{tBu}$ ), 1.26 (s, 9H,  $H_{tBu}$ );  $^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$  152.4, 149.7, 149.3, 149.0, 148.3, 141.6, 138.8, 137.3, 135.0, 134.7, 134.3, 133.6, 132.9, 132.8, 131.8, 131.7, 131.2, 131.0, 130.2, 130.2, 128.2, 127.0, 124.9, 124.8, 124.7, 124.1, 34.6, 34.5, 34.5, 34.4, 31.4, 31.3, 31.3, 31.2. HRESI-MS Calcd for  $C_{98}H_{106}$ :  $m/z = 1283.8367 [M + H]^+$ ; found: 1283.8404..

化合物 **NDA** 的合成

**NDA**: 手套箱中, 依次称量 **2-9** (29 mg, 0.015 mmol)、四(三苯基膦)钯 (5.5 mg, 0.00475 mmol) 和碳酸铯 (38 mg, 0.116 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中, 随后加入 4 mL 无水甲苯, 加入完毕后, 封管密封, 缓慢升温至 120 °C 反应 12 小时。反应结束后, 冷却至室温, 倒入 30mL 水中, 析出固体, 然后用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩至干, 粗产品使用柱层析分离 (淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=15 / 至 10 / 1) 得到 10 mg 深棕色固体产物 **NDA**, 产率 40%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> 8.28 (s, 1H, H<sub>a</sub>), 8.05 (s, 1H, H<sub>f</sub>), 7.68 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 7.51 (s, 1H, H<sub>e</sub>), 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>i</sub>), 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H<sub>d</sub>), 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H<sub>k/h</sub>), 7.10 – 7.03 (m, 5H, H<sub>c/j/g</sub>), 6.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>i</sub>), 1.39 (s, 9H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>), 1.32 (s, 9H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>), 1.30 (s, 9H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>), 1.26 (s, 9H, H<sup>t</sup><sub>Bu</sub>); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub> 151.0, 149.8, 149.3, 149.0, 148.5, 142.9, 142.6, 138.7, 138.0, 135.4, 135.1, 133.6, 132.9, 132.9, 132.8, 131.8, 131.7, 131.5, 131.1, 130.9, 130.2, 130.2, 130.1, 129.5, 127.6, 124.9, 124.9, 124.8, 124.1, 34.6, 34.6, 34.5, 34.4, 31.5, 31.4, 31.3, 31.3. HRESI-MS Calcd for C<sub>102</sub>H<sub>108</sub>: *m/z* = 1333.8450 [*M* + H]<sup>+</sup>; found: 1333.8523.

## 2.2.3 化合物分析测试方法

## 光谱测试:

化合物 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱测试所用体系均为  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的氯仿溶液。测试时, 在石英比色皿中加入 3 mL 的待测溶液后, 测试其吸收光谱和荧光光谱。化合物 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 在酸性条件下变色和荧光增强现象的研究中所用的体系仍为  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的氯仿溶液。测试时, 在石英比色皿中加入 3 mL 的待测溶液, 然后用移液枪分批定量加入三氟

乙酸溶液，每次加入后振荡1分钟，测试其吸收光谱或荧光光谱变化。绝对量子产率使用积分球测量。

### 电化学CV和DPV测试：

化合物**DBA**、**BDA1**和**NDA**的电化学测试使用无水二氯甲烷作为溶剂， $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ 为电解质， $\text{Fc} / \text{Fc}^+$ 体系为内标，测试浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。使用氩气保护，扫描速率设置为 $50 \text{ mV/s}$ ，在室温下进行测量。使用三电极体系：铂丝电极为对电极，玻碳电极为工作电极， $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$ 为参比电极。

### 理论计算：

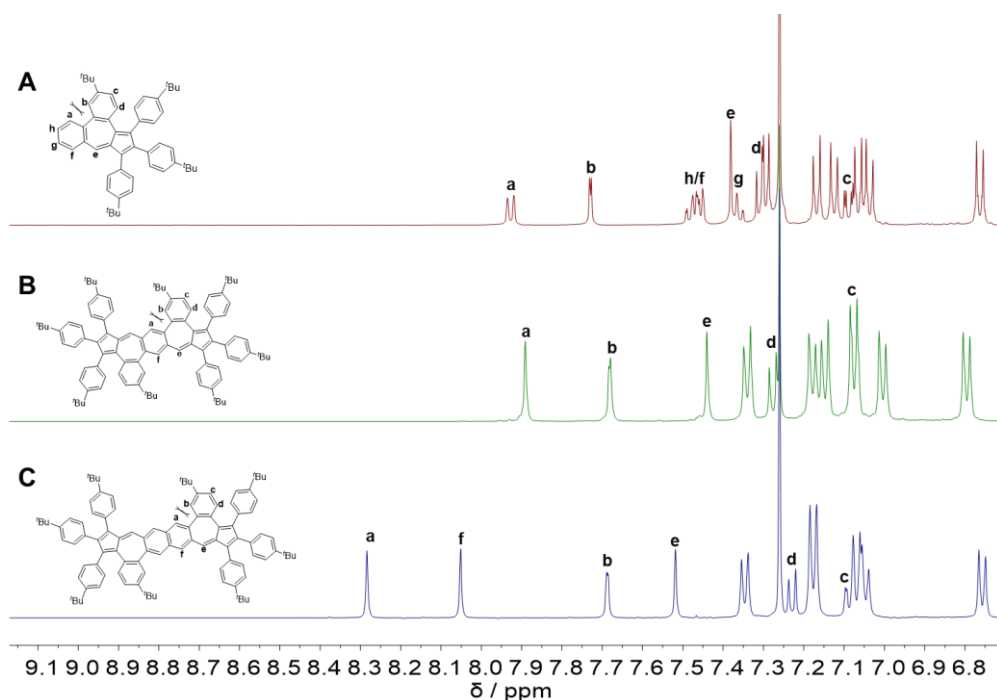
所有的密度泛函（DFT）计算使用 Gaussian 16 软件。所有化合物的几何优化均设置在真空条件下，使用 B3LYP 计算方法，机组选择 6-31G(d)。对优化后的结构进行时间依赖的密度泛函（TD-DFT）计算。应用 B3LYP/6-31G(d)理论水平（气相条件）的含量规原子轨道（GIAO）方法计算了磁屏蔽张量。通过优化结构，在 GIAO(U)B3LYP/6-31G(d)理论水平上计算获得核独立化学位移（NICS）值。感应电流密度的各向异性（ACID）参考 Herges<sup>[35]</sup>开发的方法，并使用 POV-Ray v3.7 软件进行结果可视化。使用等化学屏蔽面（ICSS）计算方法分析了二维核诱导的化学位移（2D-NICS）沿 Z 轴方向的分布。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 目标化合物的合成与表征

我们从中间体 **2-3** 出发两步以 28%的产率得到 **DBA**。按照相同方法，可得到嵌入两个萘单元的产物 **BDA1** 和 **NDA**，产率分别为 31%和 8%。本章合成的三种最终产物在固体状态下都非常稳定。此外，由于外围有多个 4-叔丁基苯基，这些异构体在大多数低极性有机溶剂（比如正己烷、甲苯和二氯甲烷）中表现出很好的溶解性。所有的质子都在核磁氢谱中都能很好归属（Figure 2.2）。**DBA** 的质子  $\text{H}_a$  为双重峰，**BDA1** 和 **NDA** 中的质子  $\text{H}_a$  和  $\text{H}_b$  之间的空间排斥，导致  $\text{H}_a$  比  $\text{H}_f$  有相对高场的化学位移。三个化合物中质子  $\text{H}_b$  和  $\text{H}_c$  之间存在间位耦合，可以观察到质子  $\text{H}_b$  中特征间位耦合常数 d 峰的存在，以及质子  $\text{H}_c$  中的 dd 峰形式，其余叔丁基苯环上的氢可以通过  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 和 NOESY 谱确认。



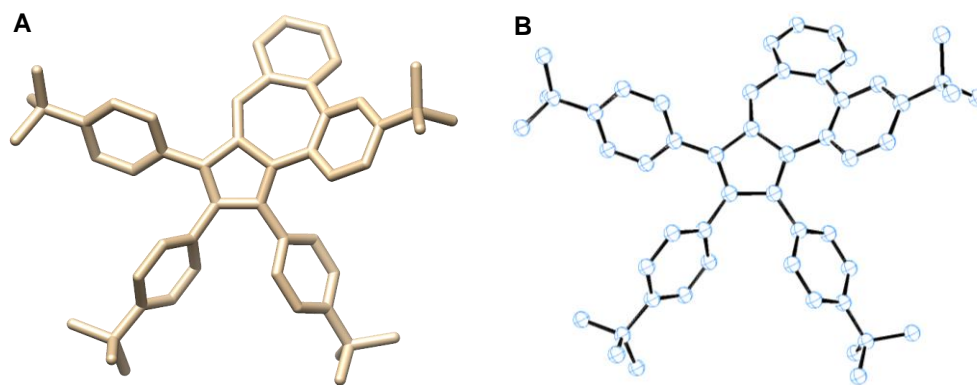


**Figure 2.2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of (A) **DBA**, (B) **BDA1**, and (C) **NDA**

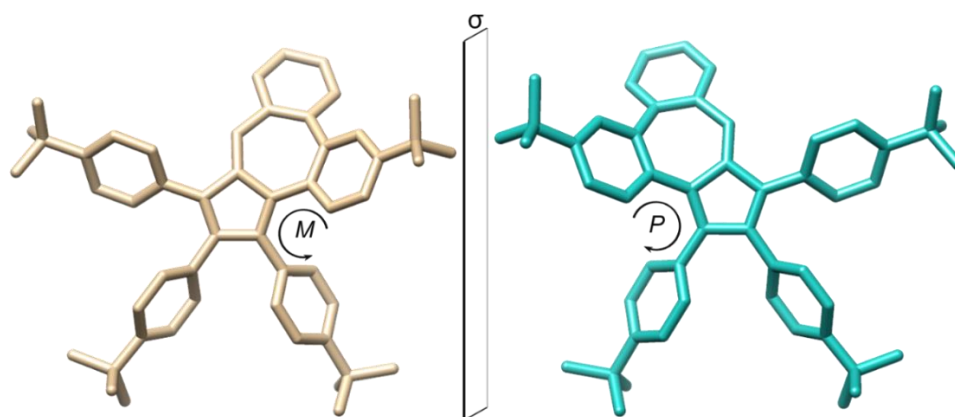
### 2.3.2 单晶数据

我们尝试培养单晶去观察它们的堆积形式。先通过气相扩散法，把 **DBA** 和 **BDA1** 溶解在氯仿中，再通过甲醇蒸气缓慢扩散到它们的氯仿溶液中，约一周后得到了它们的单晶。具体晶体数据详见附录表格。在培养 **NDA** 的单晶过程中，尝试很多方法，包括正己烷自然挥发法，氯仿/甲醇、氯仿/乙腈、二氯甲烷/甲醇、二氯乙烷/甲醇和甲苯/甲醇等不同体系液相扩散的方法，以及氯仿/甲醇、甲苯/甲醇、二氯乙烷/甲醇和二氯乙烷/乙腈等体系气相扩散方法，很遗憾都没得到 **NDA** 的单晶。

单晶球棍模型和热椭球图显示，化合物 **DBA** 为全碳氢的化合物，为单斜晶体，空间群为  $P2_1/n$  (Figure 2.3)。分子中除了包含有三个可以自由旋转的叔丁基苯，其余结构为一个萘和两个苯环并起来组成的弯曲结构，弯曲主要来自于七元环的非平面结构，这种弯曲结构导致了分子具有螺旋手性，在单晶中可观察到一对对映异构体以 1:1 的形式存在，棕黄色表示左螺旋 (*M*) 手性结构，亮绿色表示右螺旋 (*P*) 手性结构 (Figure 2.4)。

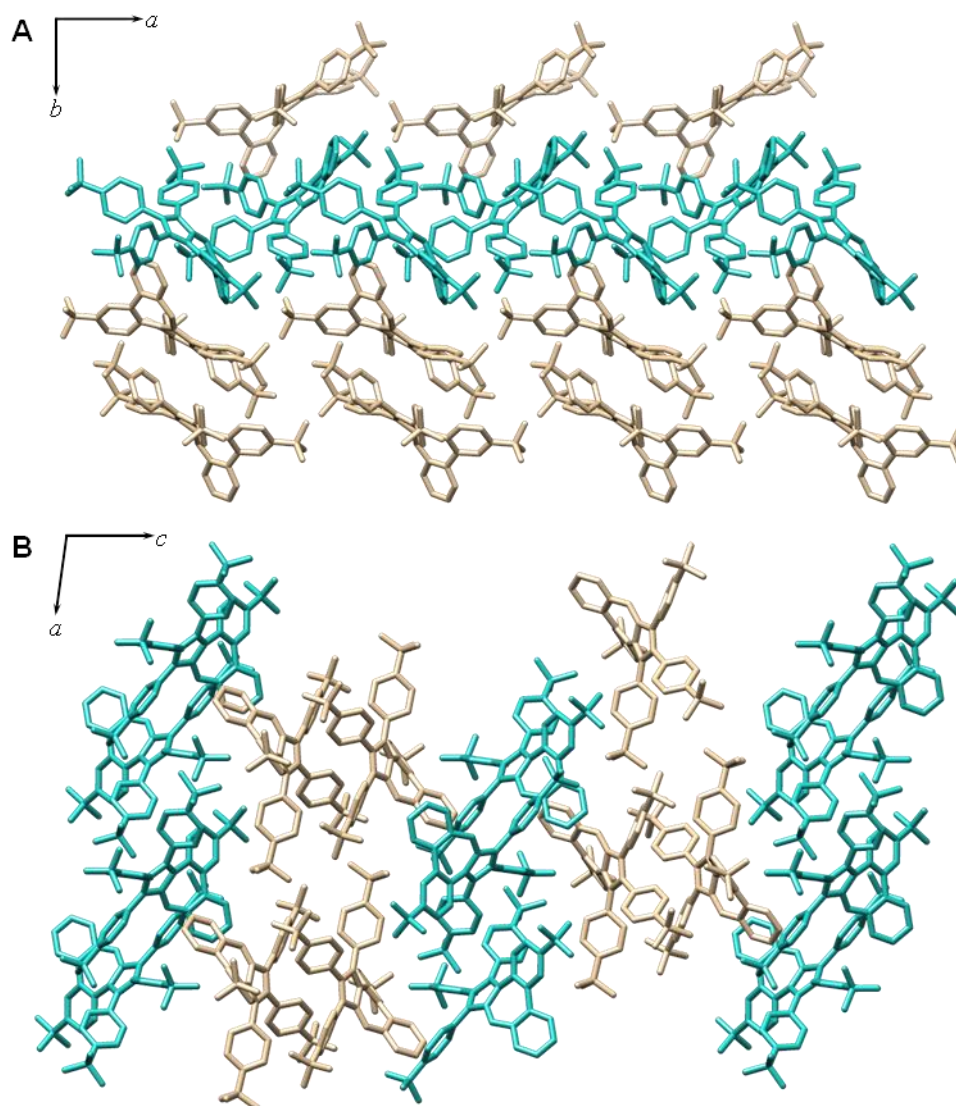


**Figure 2.3.** Single-crystal X-ray structure of **DBA** at 100 K. **(A)** A stick model (tan). **(B)** ORTEP Drawing (50% probability ellipsoids) of the refined structure (cyan). Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity

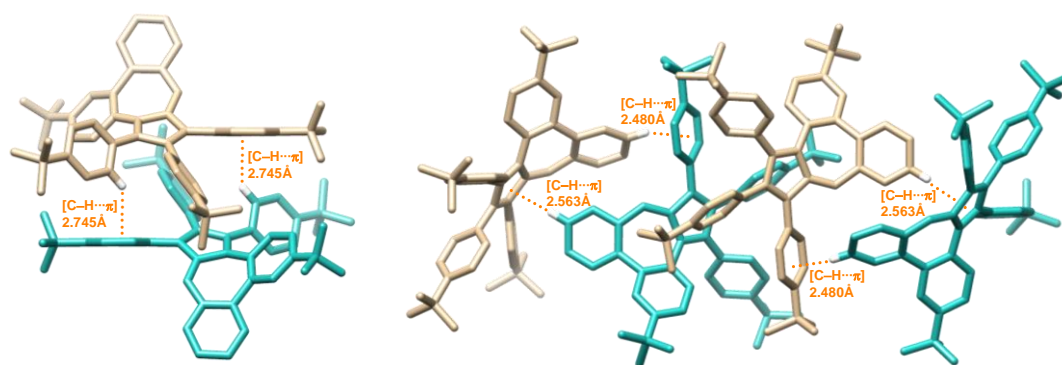


**Figure 2.4.** A pair of enantiomers existed in the X-ray superstructure of **DBA**. **(M)**-Enantiomer is shown in tan, while **(P)** in sea green. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity

从晶体堆积图可以看出，无论是从**b**轴还是**c**轴方向出发，左手性和右手性都是交替排布的（Figure 2.5）。单晶结构中，可自由旋转的对叔丁基苯基无法与中间的五元环共平面而形成一定角度的扭转角，使其在固态下更利于形成分子间相互作用。分子堆积之间主要是通过两种[C-H... $\pi$ ]相互作用实现，一种是在临近的对异构体中，两个孤立的对叔丁基苯环之间通过[C-H... $\pi$ ]相互作用，其距离为2.75 Å；七元环连接的苯环上的氢可与苯环相互作用，其[C-H... $\pi$ ]距离为2.56 Å；还有一种存在于苯环与五元环的[C-H... $\pi$ ]相互作用，其距离为2.48 Å（Figure 2.6）。

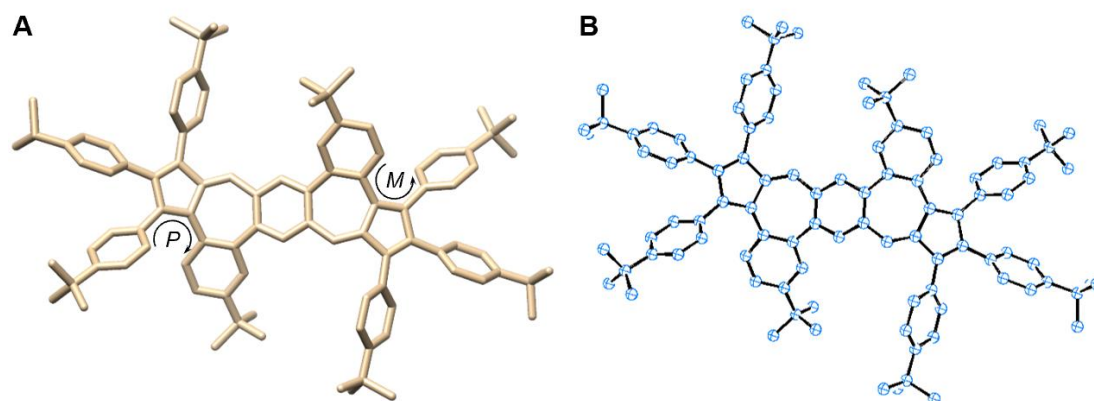


**Figure 2.5.** Packing superstructure of **DBA**. (A) A view of the packing superstructure along the crystallographic  $c$ -axis. (B) A view of the packing superstructure along the crystallographic  $b$ -axis. The ( $M$ )-enantiomer is shown in tan, while ( $P$ ) in sea green. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity



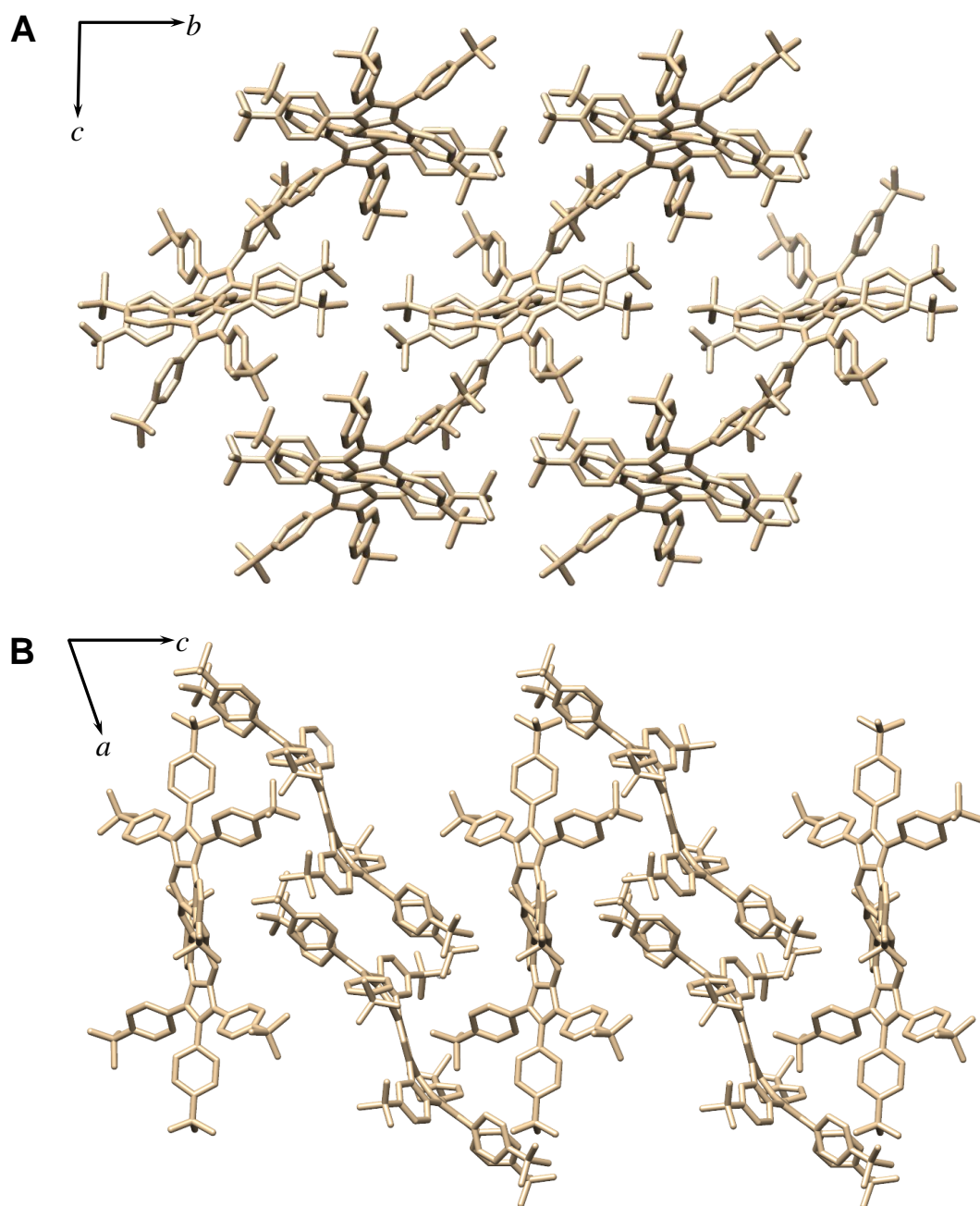
**Figure 2.6.** Intermolecular noncovalent bonding interactions between two enantiomers in the single-crystal X-ray superstructure of **DBA**. The orange dot lines indicate  $[C-H\cdots\pi]$  interactions

球棍模型和热椭球图表明 **BDA1** 为全碳氢化合物，属于三斜晶系，空间群为  $P-1$  (Figure 2.7)，分子中包含有 6 个自由旋转的叔丁基苯基，中间的稠环结构为两个萘和苯环相并组成的弯曲结构，此分子的弯曲的主要来自于两个七元环的非平面结构，这种弯曲结构导致分子的侧视图呈现为  $S$  型结构，且在分子内两端两个萘并苯结构形成了两个螺旋手性中心，分别为  $M$  和  $P$  手性，这样的结构导致分子形成了内消旋体，使其在单晶堆积中只存在一种形式。

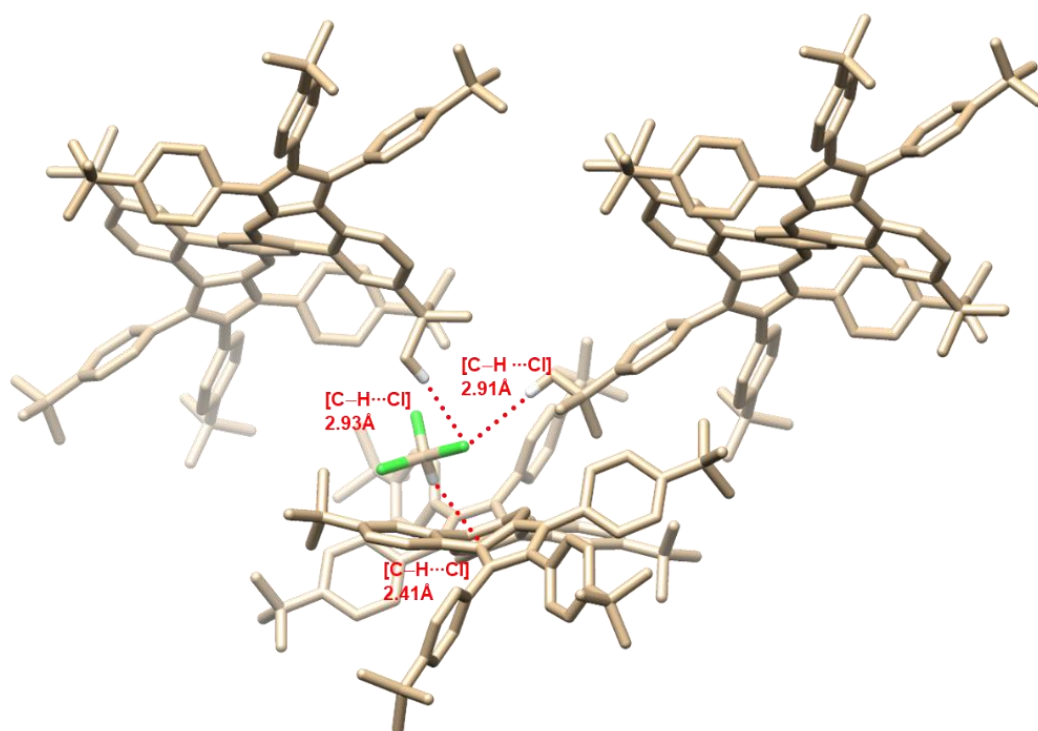


**Figure 2.7.** Single-crystal X-ray structure of **BDA1** at 100 K. (A) A stick model (tan). (B) ORTEP drawing (50% probability ellipsoids) of the refined structure (cyan). Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity

在单晶的堆积结构，我们发现无论是从  $a$  轴还是  $b$  轴轴方向出发，**BDA1** 都呈现交错堆积的方式，分子中只碳氢两种原子，使得分子无氢键存在，由于长单晶的过程中使用了氯仿分子，在单晶的堆积超结构中我们发现氯仿起到了非常重要的作用 (Figure 2.8)，一个氯仿分子可以同时与三个 **BDA1** 单体作用，包括两种  $[C-H\cdots Cl]$  相互作用和一种  $[C-H\cdots \pi]$  相互作用，其中两种  $[C-H\cdots Cl]$  相互作用的距离相似，分别为 2.91 和 2.93 Å， $[C-H\cdots \pi]$  相互作用的距离为 2.41 Å (Figure 2.9)。



**Figure 2.8.** Packing superstructure of **BDA1**. (A) A view of the packing superstructure along the crystallographic *a*-axis. (B) A view of the packing superstructure along the crystallographic *b*-axis. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity



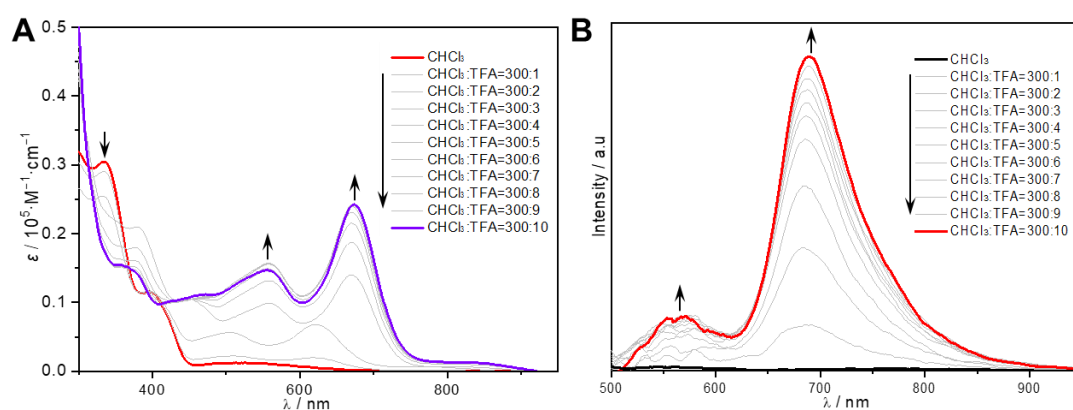
**Figure 2.9.** Intermolecular noncovalent bonding interactions between three **BDA1** and one  $\text{CHCl}_3$  molecules in the single-crystal X-ray superstructure of **BDA1**. Red dot lines indicate  $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}]$  and  $[\text{C}-\text{H}\cdots\pi]$  interactions

### 2.3.3 酸致变色与发光现象的研究

萹独特的共振结构使其七元环缺电子，五元环富电子，这种性质使得萹的 1 位或 3 位可与质子结合，同时七元环形成卓鎗正离子，这种与质子结合的过程往往伴随着分子颜色和荧光的变化。

为研究这一系列化合物的光化学性质，我们首先测试了它们的紫外吸收，所有测试均在氯仿溶液（3 mL）中室温下测量。**DBA** 在紫外光区可观察到两个明显吸收峰，分别在 335 nm 和 400 nm 处；在可见光区，吸收峰很弱，但从 456 nm 到 600 nm 处有一个很宽的包峰，对应了单体萹  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  特征吸收峰，表明 **DBA** 显示了萹单体的性质。**DBA** 有较低的光化学能隙 ( $E_g^{\text{Opt}}$ )，计算得 **DBA** 的  $E_g^{\text{Opt}}$  为 1.99 eV (Figure 2.10)。为研究 **DBA** 对质子酸的特异响应性，我们在 **DBA** 的氯仿溶液中加入少量的三氟乙酸 (TFA) 来研究其在酸性条件下的变化，当加入 10  $\mu\text{L}$  TFA 后，溶液颜色产生微弱变化，摇晃 1 分钟再次测量紫外吸收，发现可见光区的吸收有变强的现象，与中性条件下 **DBA** 相比，酸性条件下 **DBA** 在可见光区出现两个吸收很强的峰，吸收峰的最大值分别为 526 nm 和 618 nm。随着加入 TFA 的量逐渐增多，两个新峰逐渐增强并且伴随着红

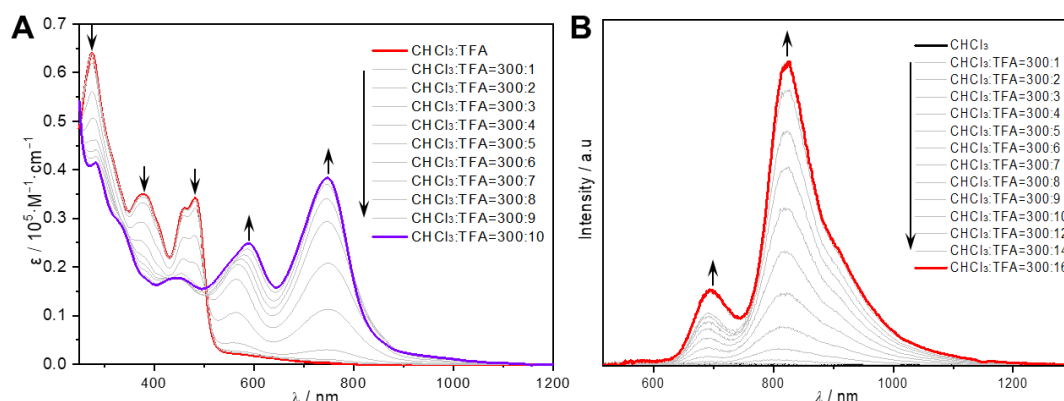
移的现象，当加入 TFA 至 100  $\mu\text{L}$  时，吸收不再有明显变化，说明 **DBA** 与质子结合达到稳态，此时氯仿和三氟乙酸的体积比为 30 / 1，溶液颜色从淡紫色变成了墨绿色。达到酸稳态时 (**DBA+TFA**) 可见光区有两个吸收峰，分别在 556 nm 和 672 nm。同时，**DBA+TFA** 的紫外吸收即使到 939 nm 仍有微弱的吸收强度，这表明 **DBA+TFA** ( $E_g^{\text{Opt}} = 1.36 \text{ eV}$ ) 有比 **DBA** ( $E_g^{\text{Opt}} = 1.99 \text{ eV}$ ) 更低的  $E_g^{\text{Opt}}$ 。我们还考察 TFA 对 **DBA** 荧光的影响，选择 408 nm 为激发波长，从 500 nm 开始收集。在中性状态下，**DBA** 溶液几乎不发荧光，在体系逐渐加入 TFA 后，**DBA** 在 500 nm 后出现新的荧光发射峰，随着加入酸的量增加，荧光也在逐渐增强，当氯仿和 TFA 的体积比为 30 / 1 时达到稳态，此时可以观察到两个发射峰，分别在 571 nm 和 690 nm 处。



**Figure 2.10.** (A) Variation of UV-vis absorption spectra of **DBA** upon protonation with TFA in  $\text{CHCl}_3$ . Red and violet lines depict the neutral state and the protonated state with TFA, respectively. (B) Variation of Fluorescence spectra of **DBA** upon protonation with TFA in  $\text{CHCl}_3$ . The excitation wavelength ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) is 408nm. Black and red lines depict the neutral state and the protonated state with TFA, respectively

我们在相同条件下测试了 **BDA1** 的吸收变化 (Figure 2.11)，**BDA1** 在可见光区有两个很近的吸收峰，分别为 461 nm 和 483 nm，计算得 **BDA1** 光化学能隙  $E_g^{\text{Opt}}$  为 1.75 eV，比 **DBA** 稍低。随后在 **BDA1** 的氯仿溶液中加入 TFA 研究其在酸性条件下的变化，在逐步加入 TFA 的过程中，**BDA1** 在 461 nm 和 483 nm 处的吸收峰迅速下降，同时在长波长区出现两个新的吸收峰，并在 500 nm 处形成一个等吸收点。当加入 TFA 的量达到 100  $\mu\text{L}$  时，吸收不再变化，溶液颜色从初始的黄色变成墨蓝色。达到酸稳态 (**BDA1+TFA**) 的最大吸收峰在 750 nm，且 **BDA1+TFA** 即使到 1145 nm 仍有微弱的吸收信号，这表明 **BDA1+TFA** ( $E_g^{\text{Opt}} = 1.15 \text{ eV}$ ) 比 **BDA1** ( $E_g^{\text{Opt}} = 1.75 \text{ eV}$ ) 更低的光化学能隙。

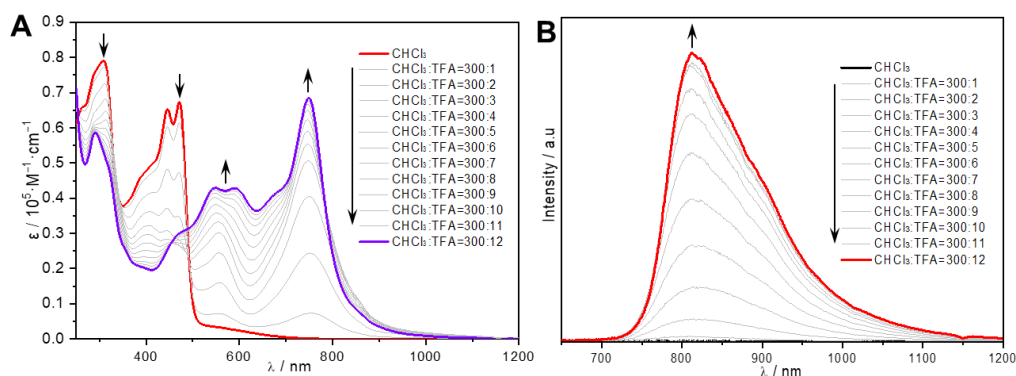
我们选择 500 nm 为激发波长来研究 TFA 对 **BDA1** 的荧光影响。中性条件下 **BDA1** 溶液几乎不发荧光，向体系逐渐加入 TFA 后，**BDA1** 在酸性状态下出现近红外的荧光发射峰，且荧光逐渐增强。当氯仿和三氟乙酸的溶液比例为 30:1 时达到稳态，此时可观察到两个发射峰，包括一个强度较低的 693 nm 的发射峰和一个较强的 823 nm 的发射峰。



**Figure 2.11.** (A) Variation of UV-vis absorption spectra of **BDA1** upon protonation with TFA in  $\text{CHCl}_3$ . Red and violet lines depict the neutral state and the protonated state with TFA, respectively. (B) Variation of Fluorescence spectra of **BDA1** upon protonation with TFA in  $\text{CHCl}_3$ . The excitation wavelength ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) is 500 nm. Black and red lines depict the neutral state and the protonated state with TFA, respectively

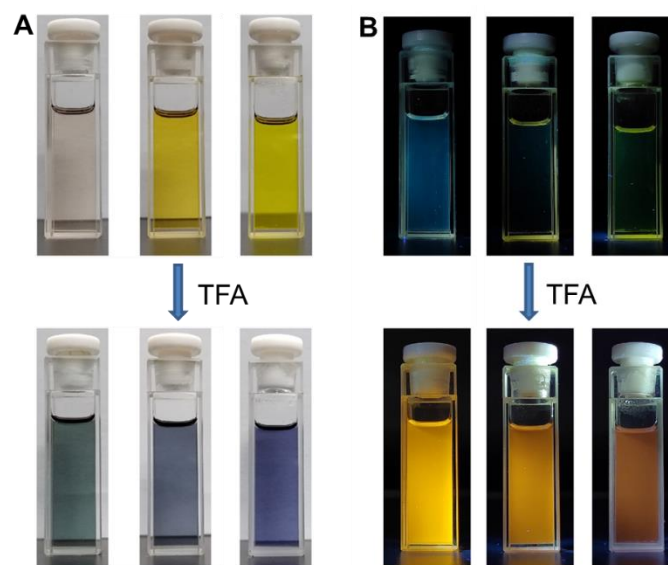
**NDA** 在可见光区的吸收峰在 446 nm 和 472 nm，**NDA** 的光化学能隙  $E_g^{\text{Opt}}$  为 1.76 eV，与 **BDA1** 相似 (Figure 2.12)。加入 TFA 后，**NDA** 的溶液颜色逐渐变深，最大吸收峰逐渐下降，同时在更长波长处出现新吸收峰，该变化过程，我们在 493 nm 和 457 nm 处先后观察到两个等吸收点。当 TFA 的量加入至 120  $\mu\text{L}$  时，吸收不再有明显的变化，此时氯仿和三氟乙酸的溶液比例为 300 / 12，表明 **NDA** 在酸性条件下达到稳态。溶液的颜色从黄色变成了深蓝色。达到酸稳态 (**NDA+TFA**) 时，在可见光区观察到吸收峰，分别为 548 nm、593 nm 和 749 nm，并且即使到 1138 nm 仍有微弱的紫外吸收，这表明 **NDA+TFA** 具有更低的光化学能隙 ( $E_g^{\text{Opt}} = 1.14 \text{ eV}$ )。随后我们选择 493 nm 为激发波长，在中性状态下往体系逐渐加入 TFA 考察荧光变化，实验结果表明 **NDA** 在质子化状态下发出了近红外荧光，且荧光在酸性条件下逐渐增强，当氯仿和三氟乙酸的溶液比例为 300 / 12 时达到稳态，此时最大发射峰在 812 nm。





**Figure 2.12.** (A) Variation of UV-vis absorption spectra of **NDA** upon protonation with TFA. Red and violet lines depict the neutral state and the protonated state with TFA, respectively. (B) Variation of Fluorescence spectra of **NDA** upon protonation with TFA. The excitation wavelength ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) is 493 nm, Black and red lines depict the neutral state and the protonated state with TFA, respectively

下图为 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 加酸前后的颜色和荧光对比图 (Figure 2.13), 溶液浓度均为  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L。加酸后, 它们的溶液颜色均有明显加深 (Figure 2.13A), **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 也从中性条件无荧光的状态转变为有荧光发射状态 (Figure 2.13B), 其中, 加酸后 **DBA** 显示了明亮的黄色荧光, **NDA** 显示了橘红色荧光, 对应其近红外荧光发射。



**Figure 2.13.** (A) Variation of colour of **DBA**, **BDA1** and **NDA** upon protonation with TFA in  $\text{CHCl}_3$ . (B) Variation of fluorescence colour of **DBA**, **BDA1** and **NDA** upon protonation with TFA in  $\text{CHCl}_3$

表格中归纳了这三种化合物加酸前后的光化学数据 (Table 2.1), 从中可以看出在加入酸以后, 三种化合物的  $E_g^{\text{Opt}}$  均有所下降, 且在加入酸以后光谱红

移，并从无荧光状态变成有荧光的状态。**DBA** 在加入酸以后的量子产率达到了 18.41%，但 **BDA1** 和 **NDA** 在加入酸后的荧光量子均很低，不到 3%。

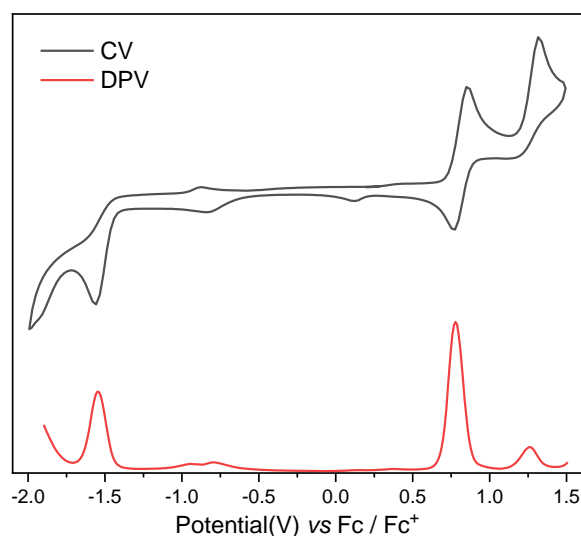
**Table 2.1.** Summary of Photophysical Characterization

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}^{[a]}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}^{[b]}$	$E_g^{\text{Opt}} / \text{nm}^{[c]}$	$SS / \text{nm}^{[d]}$	$T / \text{ns}^{[e]}$	$\Phi / \%^{[f]}$
<b>DBA</b>	400	—	1.99	—	4.91	0.02
<b>DBA + TFA</b>	672	690	1.36	18	6.22	18.41
<b>BDA1</b>	483	—	1.75	—	—	0.53
<b>BDA1 + TFA</b>	750	823	1.15	73	1.59	2.99
<b>NDA</b>	472	—	1.76	—	—	—
<b>NDA + TFA</b>	749	812	1.14	63	1.856	2.49

[a] Absorption maximum at the longest wavelength. [b] Emission maximum. The excitation wavelengths ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) are 408 nm, 500 nm, 457 nm and 493 nm for **DBA**, **BDA1** and **NDA**, respectively. [c] Calculated optical energy gap. [d] Stokes shift. [e] Maximum emission fluorescence lifetime. [f] Fluorescence quantum yield

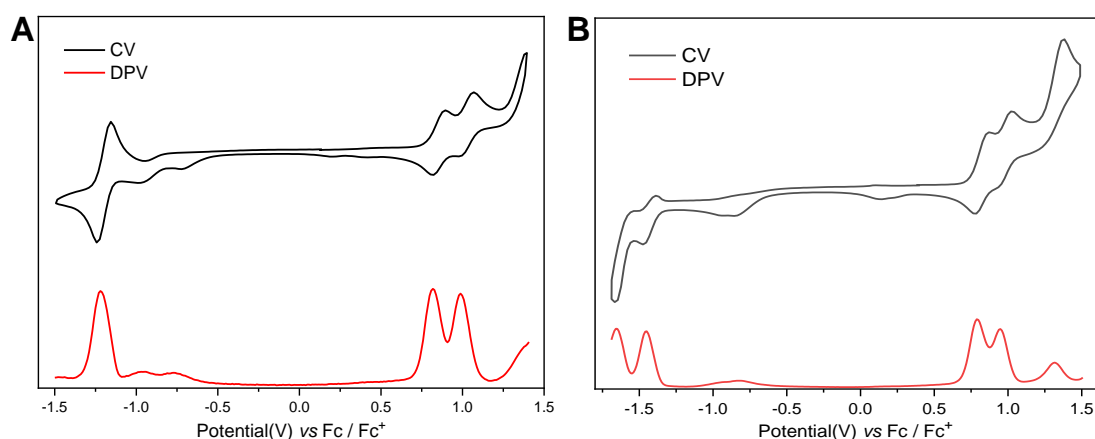
### 2.3.4 电化学性质

氩气保护下，所有的样品均溶解在干燥的二氯甲烷中进行电化学性质测试。**DBA** 的循环伏安 (CV) 图中显示一个可逆的氧化峰，差分脉冲伏安法 (DPV) 显示其半波电位 ( $E_{1/2}^{\text{ox}}$ ) 为 0.78 V (Figure 2.14)，但同时其还原电位是不可逆的，半波电位  $E_{1/2}^{\text{red}}$  为 -1.56 V。从起始电位计算得出 **DBA** 的电化学能隙  $E_g^{\text{EC}}$  为 2.20 eV。



**Figure 2.14.** Cyclic voltammogram (CV) and differential pulse voltammetric (DPV) curves of **DBA** measured in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  (0.1 M) as the supporting electrolyte at room temperature. The scan speed was 50 mV/s, and  $\text{Fc} / \text{Fc}^+$  was used as internal reference

随后我们测试 **BDA1** 和 **NDA** 的电化学性质 (Figure 2.15)。**BDA1** 的 CV 图显示两个可逆的氧化电位, DPV 显示其  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  电位分别为 0.82 和 0.99 V, 这表明 **BDA1** 的 HOMO 与 HOMO-1 轨道有简并的趋势。**BDA1** 还原电位的半波电位  $E_{1/2}^{\text{red}}$  为 -1.22 V, 比 **DBA** 的还原电位低, 通过计算得到 **BDA1** 的电化学能隙  $E_g^{\text{EC}}$  为 1.87 eV。**NDA** 的 CV 图出现两个很近的氧化电位和一个可逆性很好的还原电位, 其  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  分别为 0.83 和 0.93 V,  $E_{1/2}^{\text{red}}$  测量出来为 -1.28 V。计算得 **BDA1** 和 **NDA** 的电化学能隙  $E_g^{\text{EC}}$  分别为 1.87 和 1.96 eV。比较三者的电化学关系发现。比较三者电化学的关系可以发现, **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 电化学计算得出的 HOMO 能级 ( $\text{HOMO}^{\text{EC}}$ ) 几乎相同, 分别为 -5.58、-5.57 和 -5.57 eV, 而它们 LUMO 能级 ( $\text{LUMO}^{\text{EC}}$ ) 有明显区别, 分别为 -3.38、-3.70 和 -3.61 eV。



**Figure 2.15.** CVs and DPV curves of (A) **BDA1** and (B) **NDA** measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  (0.1 M) as the supporting electrolyte at room temperature. The scan speed was 50 mV/s, and  $\text{Fc} / \text{Fc}^+$  was used as internal reference

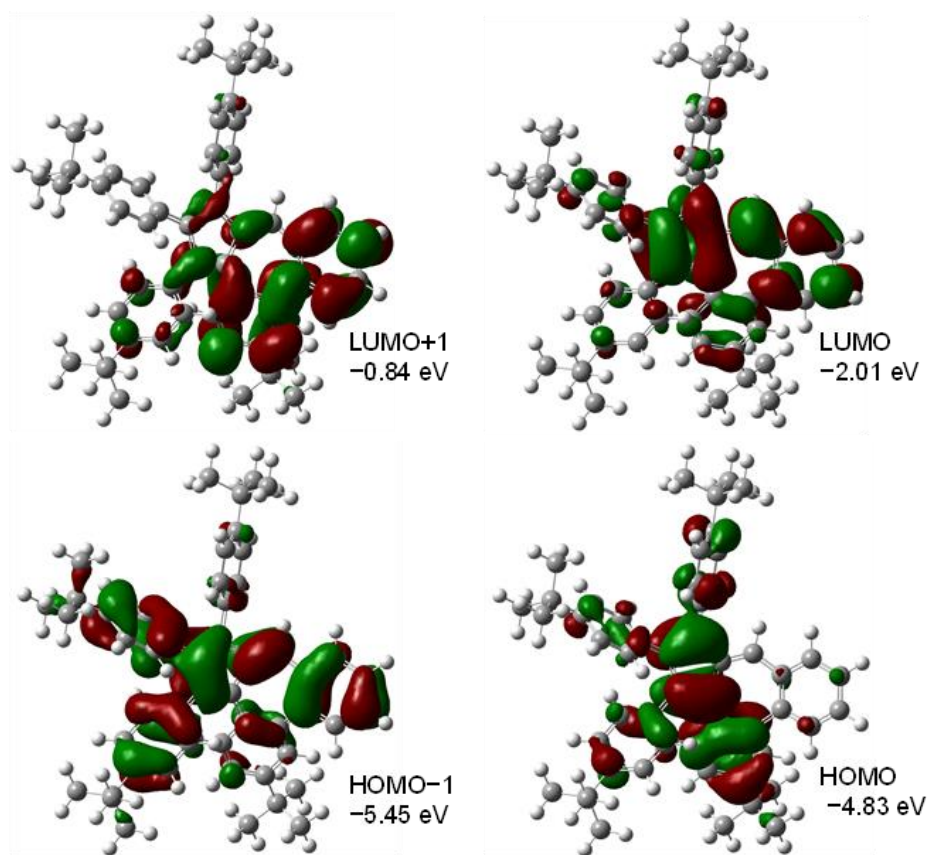
**Table 2.2.** Summary of Electrochemical Characterization

Compound	$E_{1/2}^{\text{ox[a]}}$	$E_{1/2}^{\text{red[a]}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{ox[b]}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{red[b]}}$	$\text{HOMO}^{\text{EC[c]}}$	$\text{LUMO}^{\text{EC[c]}}$	$E_g^{\text{EC[c]}}$
	V	V	V	V	eV	eV	eV
<b>DBA</b>	0.78	-1.56	0.78	-1.42	-5.58	-3.38	2.20
<b>BDA1</b>	0.99 0.82	-1.22	0.77	-1.10	-5.57	-3.70	1.87
<b>NDA</b>	0.83 0.93	-1.28	0.77	-1.19	-5.57	-3.61	1.96

[a]  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  and  $E_{1/2}^{\text{red}}$  are half-wave potentials for oxidation and reduction waves with  $\text{Fc} / \text{Fc}^+$  as reference. [b]  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  and  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  are onset potentials of oxidative and reductive wave, respectively. [c]  $E_g^{\text{EC}}$  denotes electrochemical energy calculated according to equations:  $\text{HOMO}^{\text{EC}} = -(4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}})$ ,  $\text{LUMO}^{\text{EC}} = -(4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{red}})$

### 2.3.5 理论计算

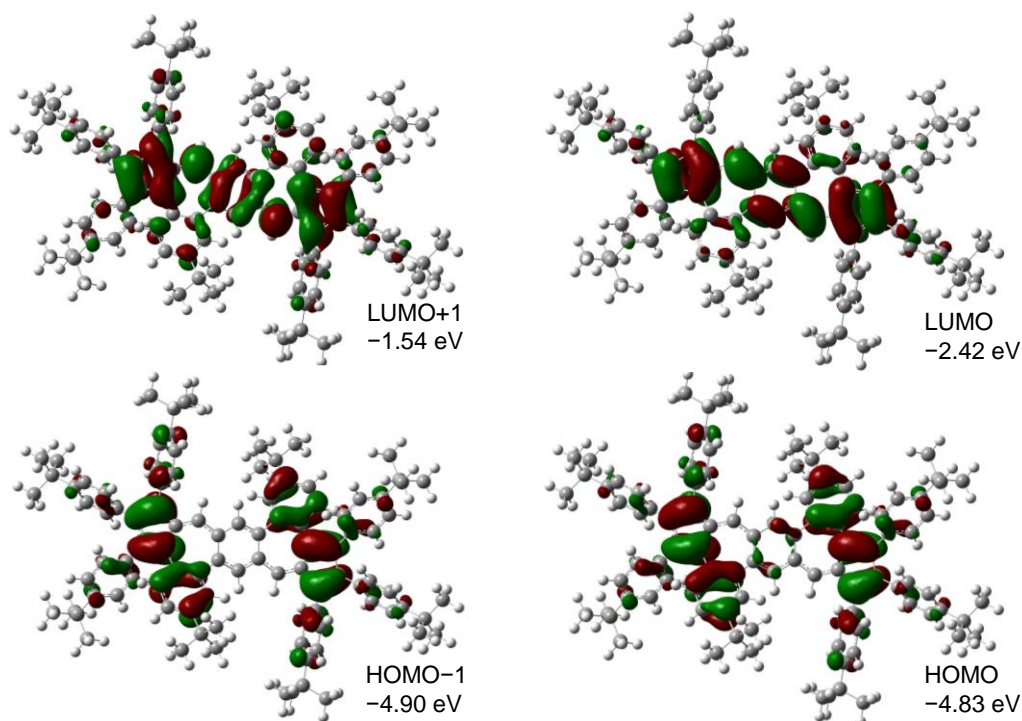
我们使用 DFT 计算辅助理解分子的结构与性质。其中优化 **DBA** 和 **BDA1** 的结构与单晶结构类似，都为非平面结构。我们通过优化结构计算得到 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 的 HOMO-LUMO 能级图，**DBA** 的 HOMO 能级主要分布在分子的五元环和五元环并的苯环上，表明 **DBA** 上的五元环有很明显的富电性，而 **DBA** 的 LUMO 能级主要均匀离域在分子直线 5-7-6 环上 (Figure 2.16)。 **DBA** 的 HOMO-LUMO 能级差 ( $E_g^{\text{Cal}}$ ) 为 2.82 eV，比用吸收光谱 (1.99 eV) 和循环伏安计算 (2.20 eV) 得到的数据稍高。



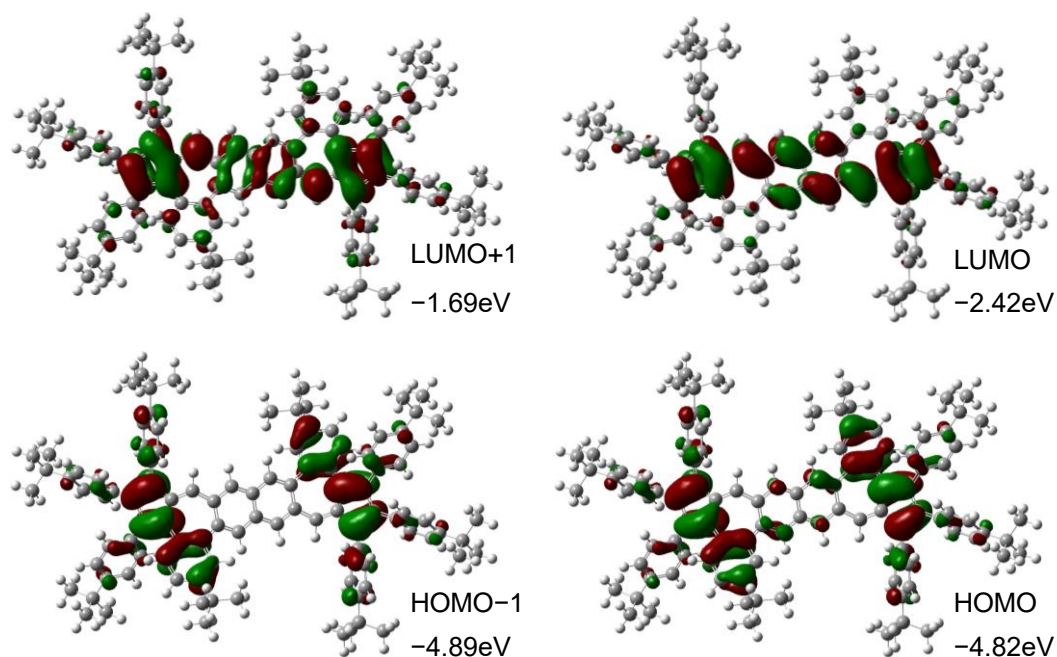
**Figure 2.16.** The frontier molecular orbitals (FMOs) of **DBA**, which were calculated using the optimized geometry. The HOMO-LUMO gap was calculated to be 2.82 eV (isovalue: 0.02)

同样，**BDA1** 和 **NDA** 的 HOMO 和 LUMO 能级有相似的分布，HOMO 轨道集中分布在两侧五元环及并苯上，LUMO 轨道则离域在中间的两个萘和其耦合的苯环上 (Figure 2.17 和 2.18)。 **BDA1** 和 **NDA** 的 HOMO-LUMO 能级差  $E_g^{\text{Cal}}$  分别为 2.41 和 2.40 eV，这表明对于 **BDA1** 和 **NDA**，增加分子中间的苯环并未明显改变分子的 HOMO 和 LUMO 能隙。相比于 **DBA** 0.62 eV 的 HOMO 和

HOMO-1 能级差, **BDA1** 和 **NDA** 的 HOMO 和 HOMO-1 能级差非常小, 只有 0.07 eV, 这表明在 **BDA1** 和 **NDA** 分子中 HOMO 和 HOMO-1 分子轨道有简并的趋势, 也对应了电化学测试中 **BDA1** 和 **NDA** 两个非常近的氧化峰。

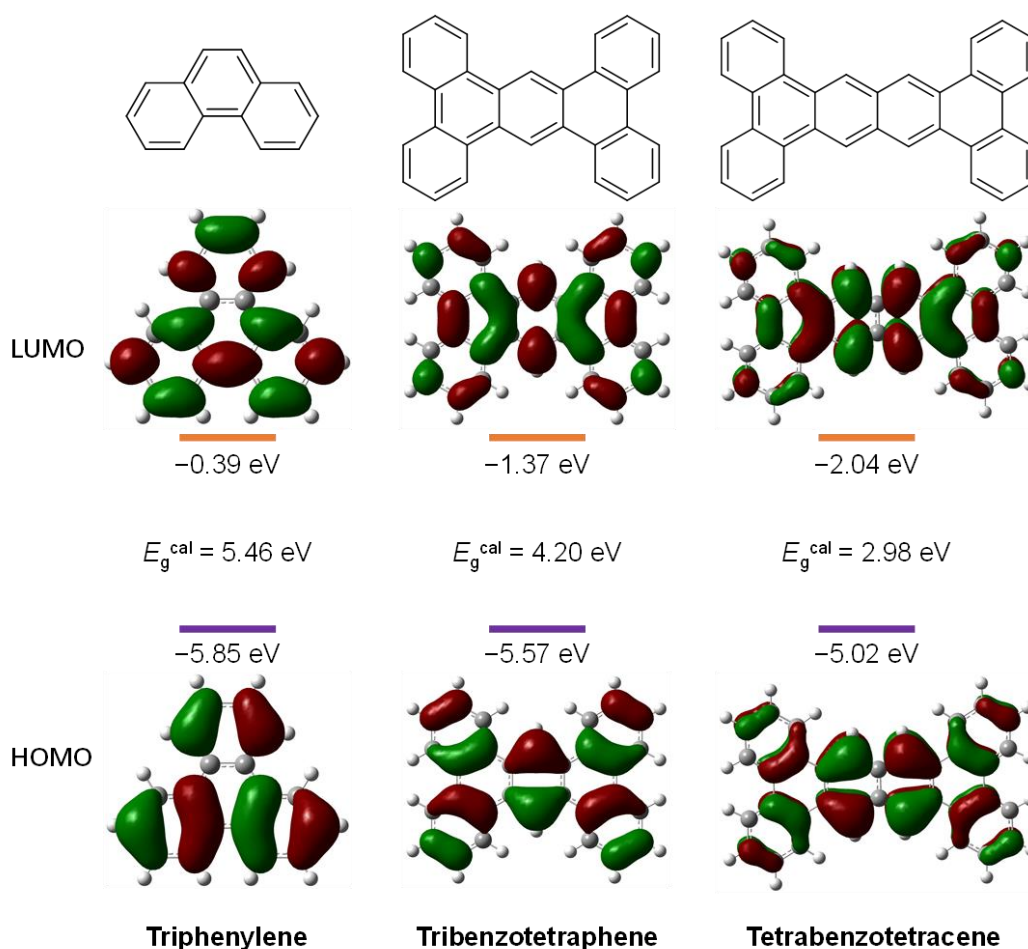


**Figure 2.17.** FMOs of **BDA1**, which were calculated using the optimized geometry. The HOMO-LUMO gap was calculated to be 2.41 eV (isovalue: 0.02)



**Figure 2.18.** FMOs of **NDA**, which were calculated using the optimized geometry. The HOMO-LUMO gap was calculated to be 2.40 eV (isovalue: 0.02)

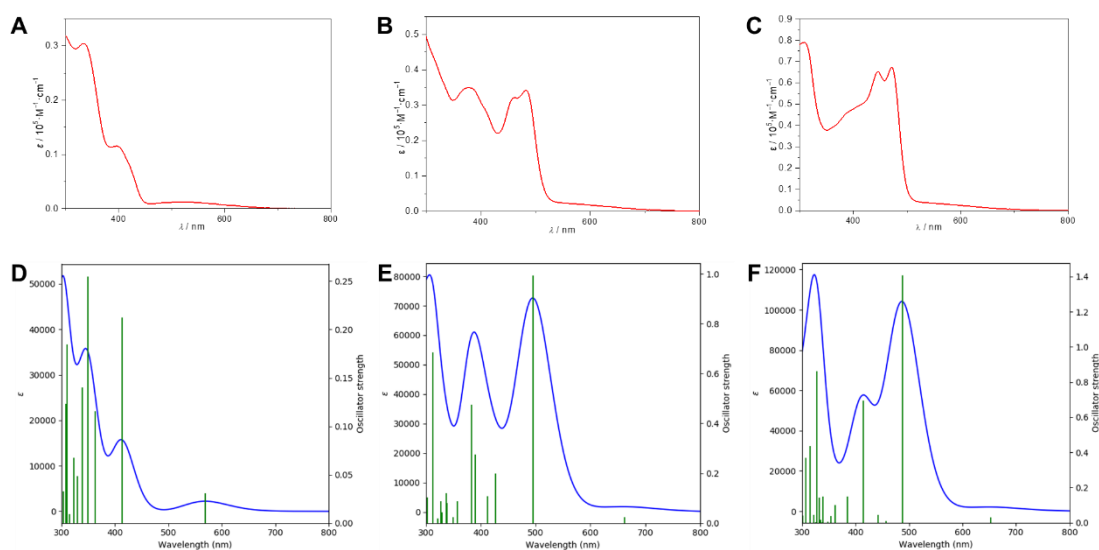
此外我们计算了 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 的结构异构体 (Figure 2.19), 以此来研究结不同结构对轨道能级的影响, 其中 **Triphenylene**、**Tribenzotetraphene** 和 **Tetrabenzotetracene** 的  $E_g^{\text{Cal}}$  随着苯环的增多而明显变低, 但即使对于 **Tetrabenzotetracene**, 它的  $E_g^{\text{Cal}}$  也达到 2.98 eV, 比 **DBA** 的  $E_g^{\text{Cal}}$  高。与 **BDA1** 和 **NDA** 存在类似的  $E_g^{\text{Cal}}$  值不同, **Tribenzotetraphene** 和 **Tetrabenzotetracene** 的  $E_g^{\text{Cal}}$  差别很大。这表明萸结构的引入改变了 PAHs 的理化性质, 显著影响了它们的稳定性。



**Figure 2.19.** DFT calculations of molecular orbitals and energy levels of model molecules **Triphenylene**, **Tribenzotetraphene**, and **Tetrabenzotetracene** at the B3LYP/6-31G(d) level. Orange lines mean LUMO levels, while violet lines indicate HOMO levels (isovalue: 0.02)

我们还利用 TD-DFT 来分析紫外可见光谱, 研究它们吸收过程中的能级跃迁形式。计算出的紫外吸收形状和测试所得相似 (Figure 2.20)。在 **DBA** 的吸收光图中, 大于 456 nm 区域有吸收不强的宽峰, 这对应了 TD-DFT 计算中 569

nm 处  $S_0 \rightarrow S_1$  的吸收峰，主要是由 HOMO $\rightarrow$ LUMO 轨道跃迁贡献，振子强度较低，只有 0.0306。 $S_0 \rightarrow S_2$  主要是由 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 和 HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 轨道跃迁贡献，主要对应在 400 nm 的吸收峰。TD-DFT 计算的 **BDA1** 吸收光图中，除了观察到振子强度非常弱的  $S_0 \rightarrow S_1$  的吸收峰，我们还观察到在 495 nm 处振子强度非常强的 HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 的轨道跃迁形式，这可归结为  $S_0 \rightarrow S_2$  吸收，实际测试中我们可以观察到 461 和 483 nm 两个吸收峰。**NDA** 在 472 nm 处的最大吸收归结于  $S_0 \rightarrow S_2$  的吸收，主要来自 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO 的轨道跃迁。



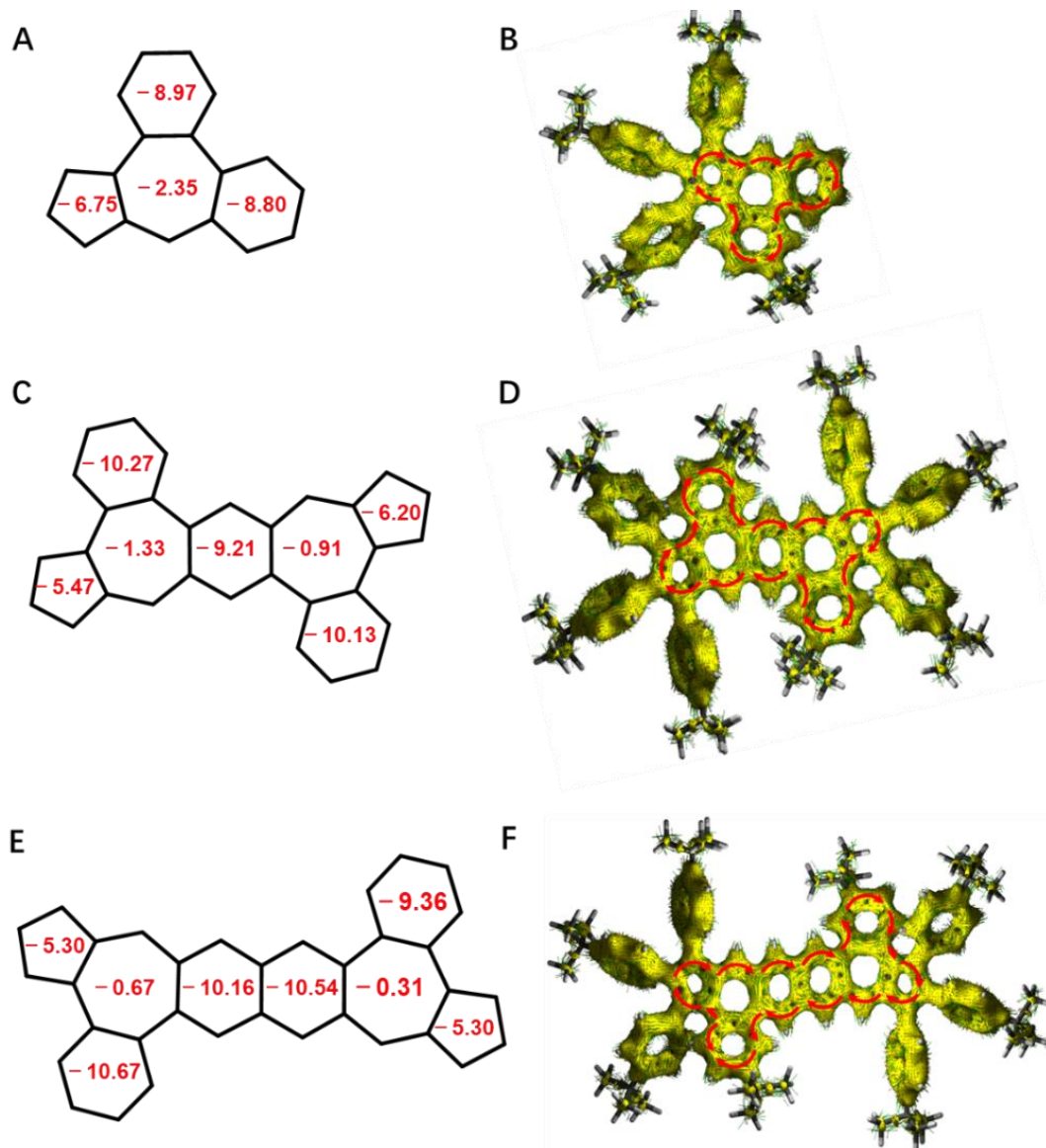
**Figure 2.20.** UV-vis absorption spectra of (A) **DBA**, (B) **BDA1** and (C) **NDA** in  $\text{CHCl}_3$  at 25 °C. Calculated UV-vis absorption spectrum of compound (D) **DBA**, (E) **BDA1** and (F) **NDA** based on TD-DFT at the B3LYP/6-31G(d) level

### 2.3.6 化合物芳香性讨论

芳香性是一个古老的概念，评判芳香性的方法很多，最早的是 Hückel 规则引入的  $4n+2$  判定方法，但该方法涵盖范围有很大的局限性，比如说它只适用于平面环状分子。随着计算化学的发展，科学家们发展了更多的方法来评价芳香性，比如：核独立化学位移 (Nucleus Independent Chemical Shift, NICS)、各向磁感应电流密度 (Anisotropy of the Current Induced Density, ACID) 以及化学屏蔽表面 (Isotropic Chemical Shielding Surface, ICSS) 等。奠由于其独特的共振结构，其五元环和七元环上的芳香性存在明显差异。在本小节中我们会着重讨论将奠引入 PAHs 后 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 的芳香性特征。

下图中为 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 的 NICS(1)值和 ACID 图 (Figure 2.21)。在 NICS(1)中，三者苯环上的数值都比较大，这表明苯环都显示很好地芳香性，

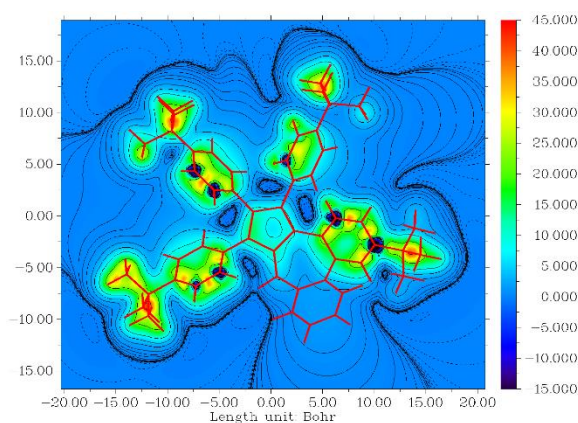
但从 **DBA** 到 **NDA**，七元环的连接苯环的芳香性有稍微的增加，而且这三个分子中五元环显示很好的芳香性，七元环的 NICS(1)的数值几乎接近于 0，显示其较弱的芳香性。从 **ACID** 图中我们发现，虽然七元环无法形成一个顺时针的环流，但是在这三个分子中间稠环的骨架中有一个明显大环流存在，在图中红色箭头标注，这说明 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA** 都显示了全局芳香性的性质。



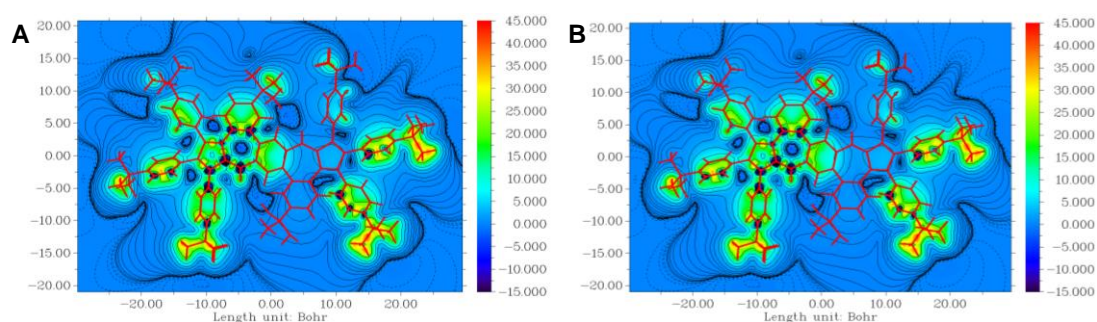
**Figure 2.21.** NICS(1) value of (A) **DBA**, (C) **BDA1** and (E) **NDA** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level. ACID Plot of (B) **DBA**, (D) **BDA1** and (F) **NDA**. The direction of the ring current was shown by red arrows (isovalue: 0.05)

从  $ICSS(1)_{zz}$  图中可以观察到七元环中心有蓝色区域，这表明七元环的芳香性比较弱，五元环上为橘黄色表现出芳香性，但其强度比周边苯环稍弱，这和前面讨论的结果匹配的 (Figure 2.22 和 2.23)。





**Figure 2.22.** Isotropic chemical shielding surface at 1 Å of the Z-axis (ICSS(1)<sub>zz</sub>) for DBA. The orange region shows aromaticity

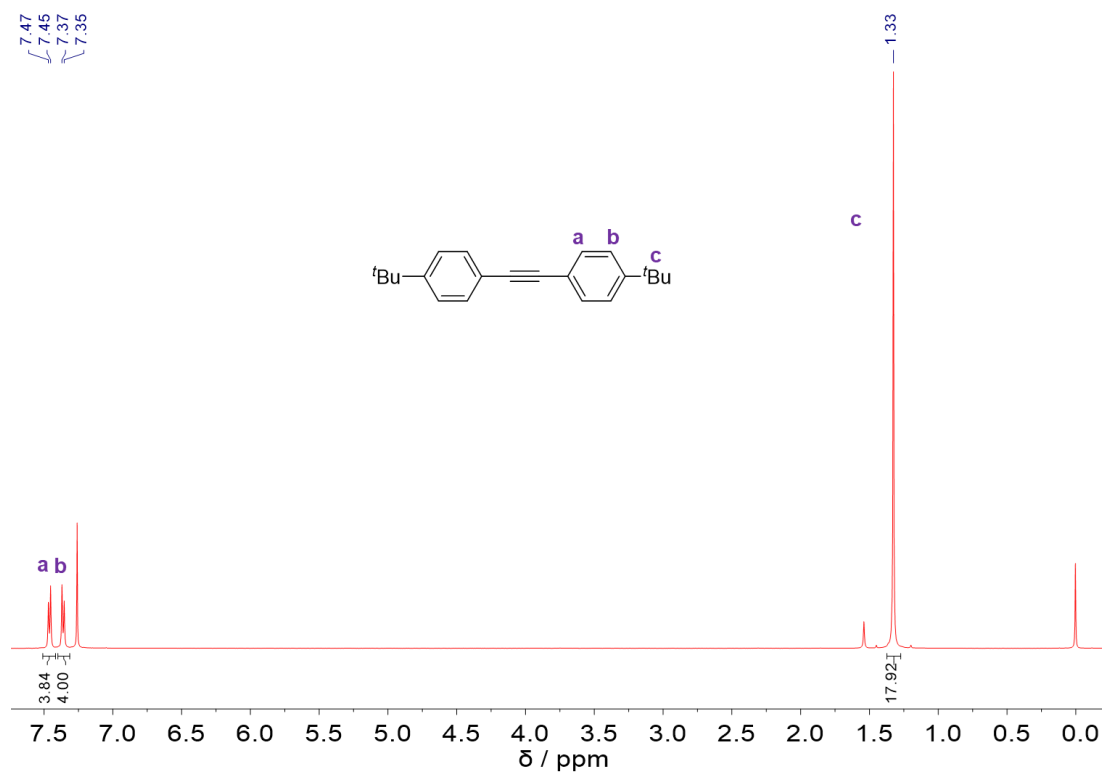


**Figure 2.23.** ICSS(1)<sub>zz</sub> for (A) BDA1 and (B) NDA. The orange region shows aromaticity

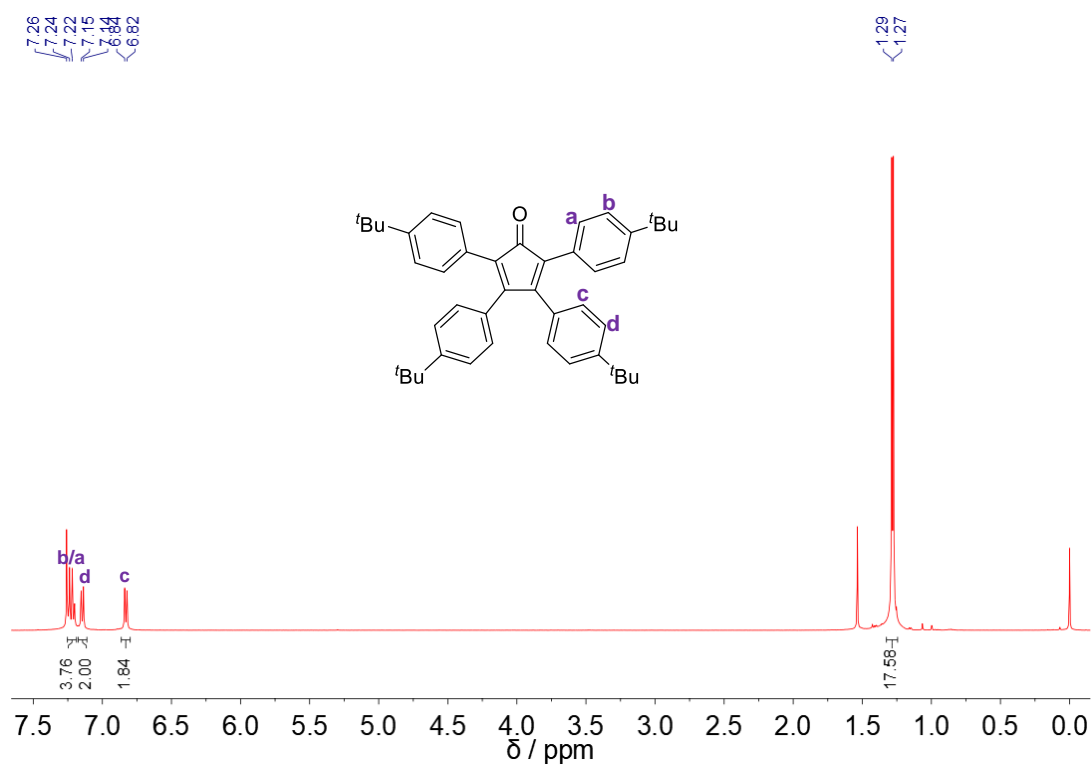
## 2.4 本章小结

在本章工作中，我们从芳基取代环戊二烯与邻卤代芳醛出发，通过先脱水缩合后钨催化 C-H 偶联的方式成功实现了含萹稠环芳烃的模块化构建，并利用此方法设计合成了三种含有萹 PAHs，分别为 **DBA**、**BDA1** 和 **NDA**，这三种分子都体现了单体萹紫外吸收特征和芳香性质，同时它们在酸性条件下可以与质子结合出现近红外吸收并发出近红外荧光，其中 **BDA1** 与质子结合后的荧光发射可达到 823 nm。**DBA** 和 **BDA1** 单晶结构显示它们的七元环均为非平面结构，导致分子结构存在一定程度的扭曲。理论计算表明 **BDA1** 和 **NDA** 的 HOMO 和 LUMO 能级几乎没差别，且二者 LUMO 和 LUMO+1 轨道简并，表明了 **BDA1** 和 **NDA** 相似的稳定性。以上研究表明我们设计的策略可高效构建含萹 PAHs，为更深一步的探究含萹 PAHs 的性质和应用打下良好的基础。

## 2.5 附录



**Figure 2.24.** <sup>1</sup>H NMR Spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2-1**



**Figure 2.25.** <sup>1</sup>H NMR Spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2-2**

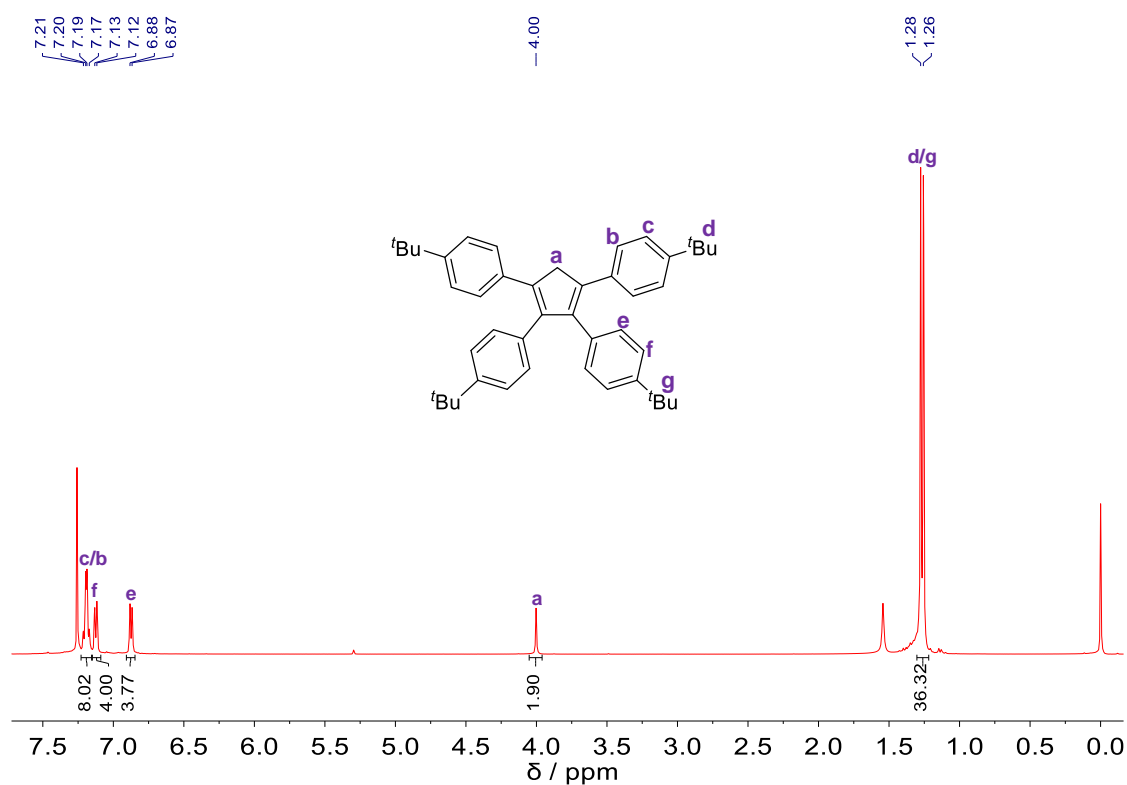


Figure 2.26. <sup>1</sup>H NMR Spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2-3

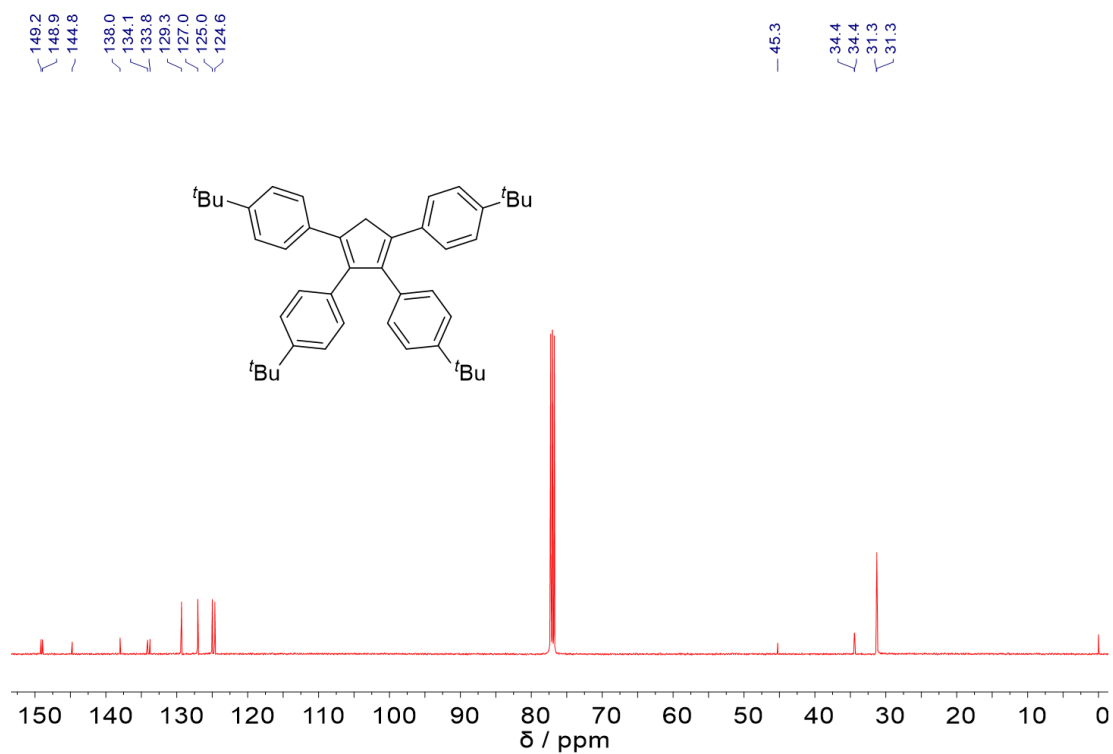
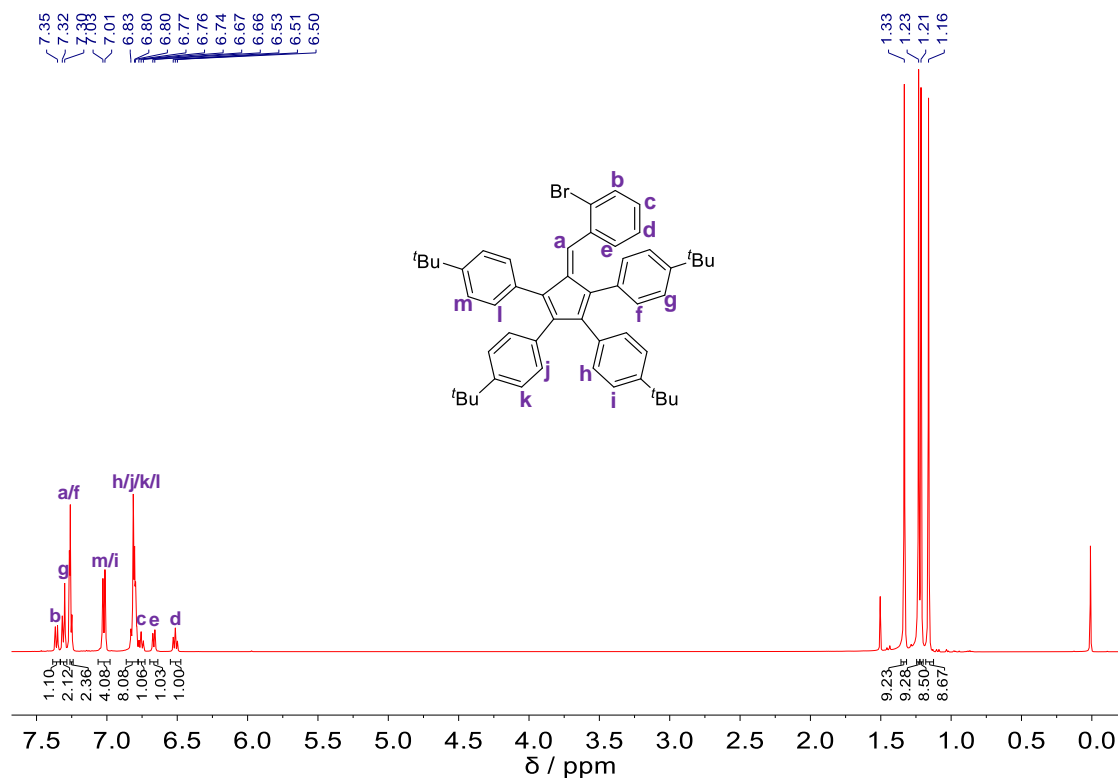
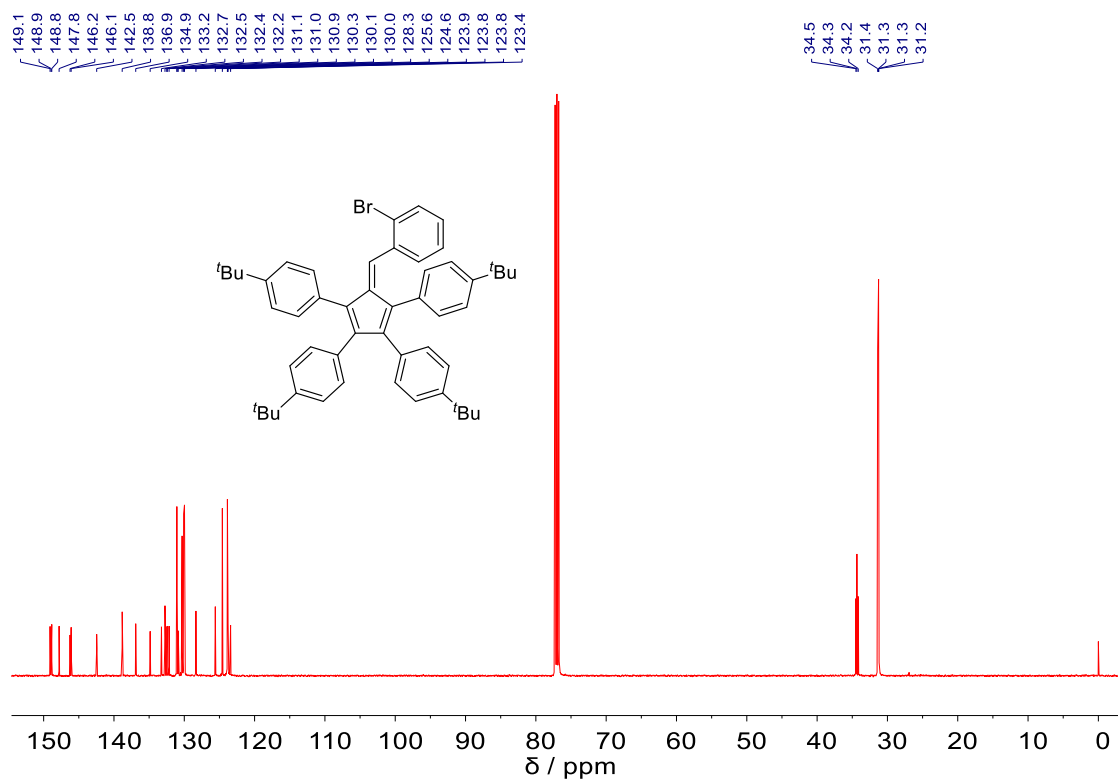


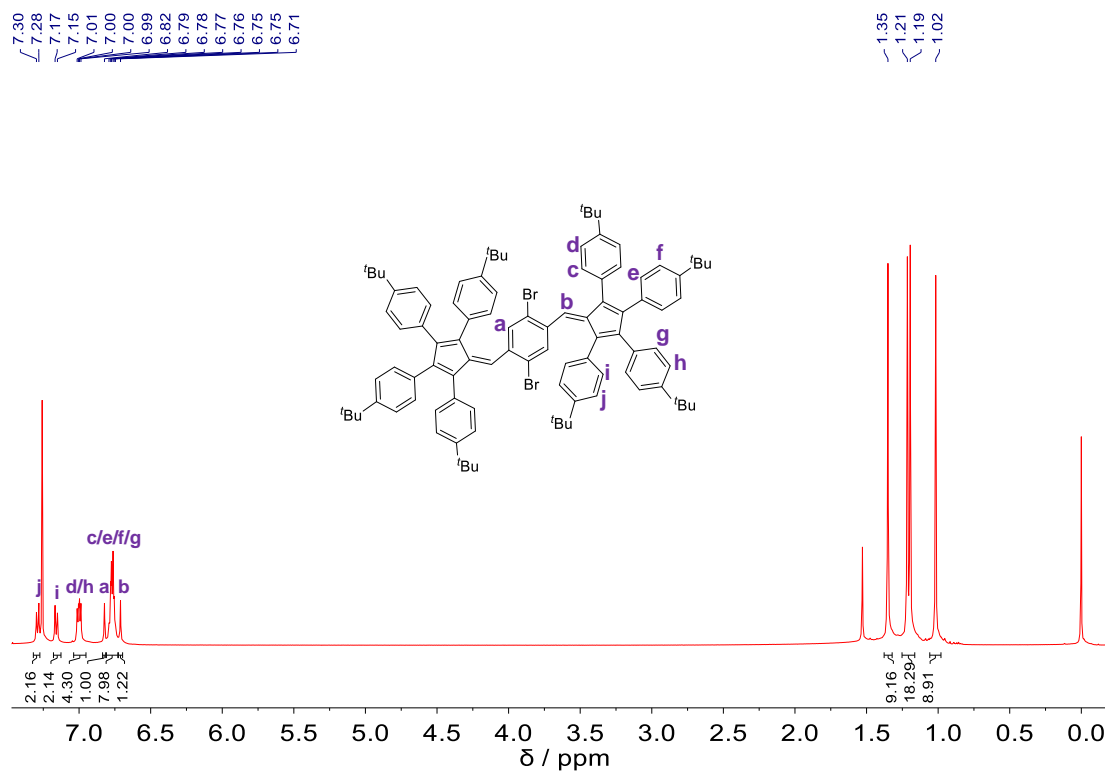
Figure 2.27. <sup>13</sup>C NMR Spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2-3



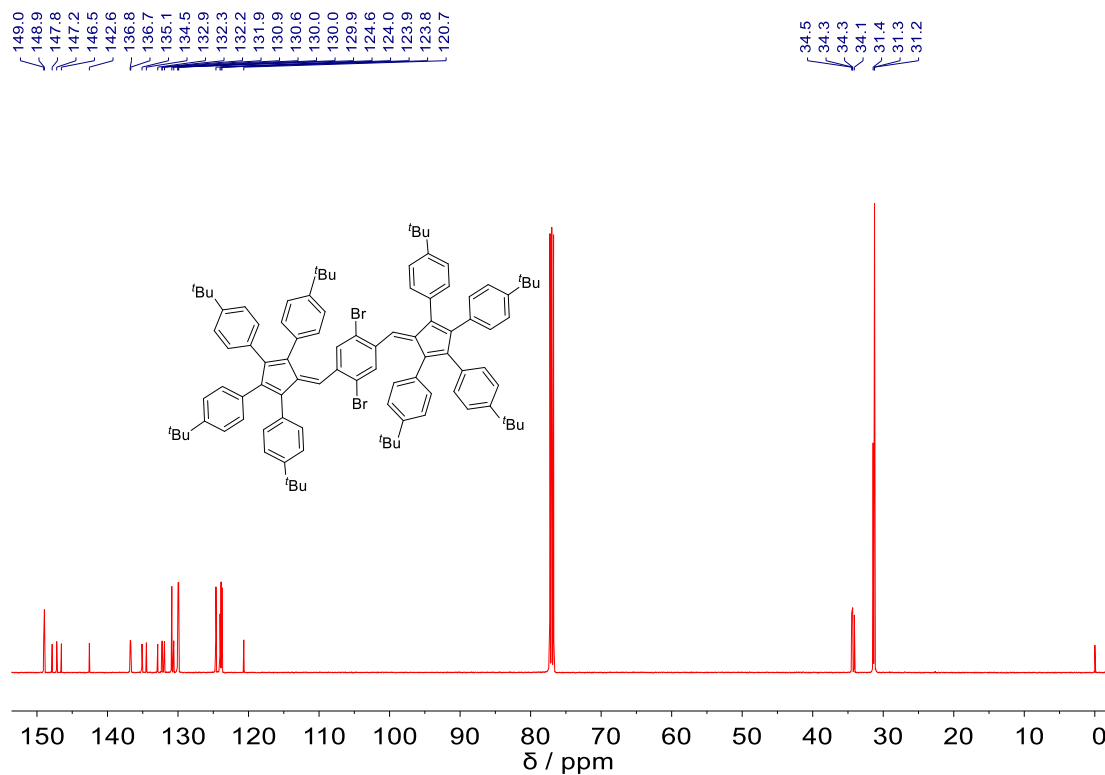
**Figure 2.28.** <sup>1</sup>H NMR Spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2-7



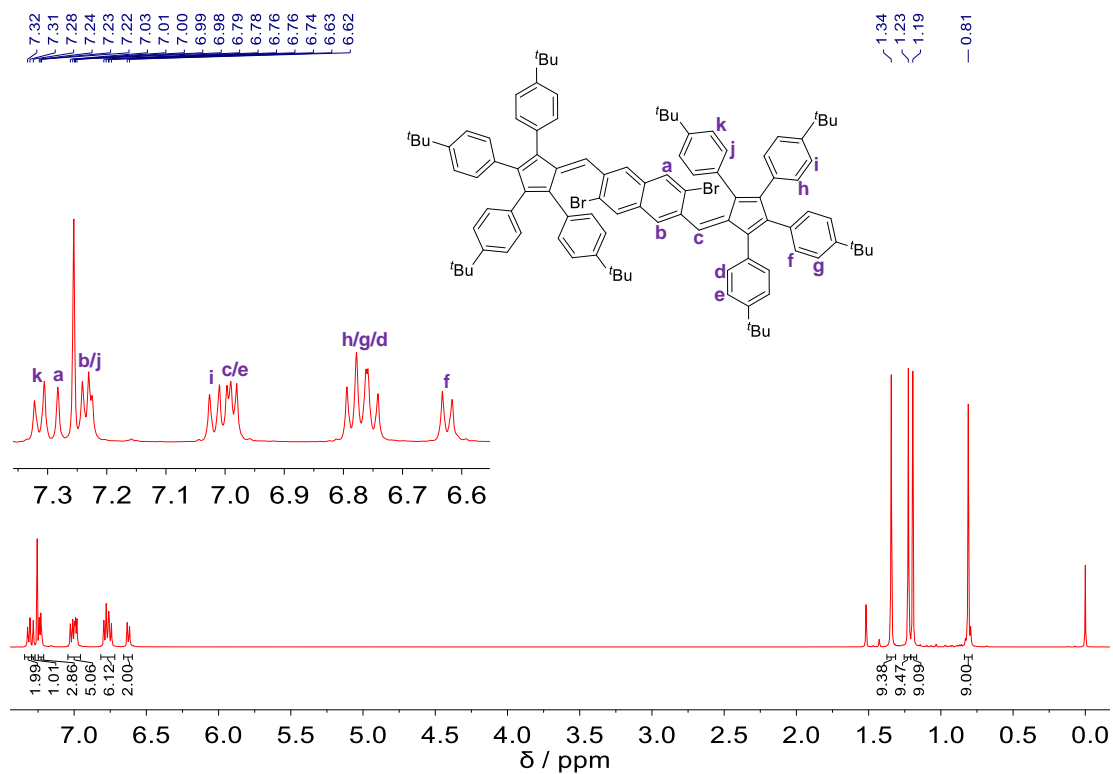
**Figure 2.29.** <sup>13</sup>C NMR Spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2-7



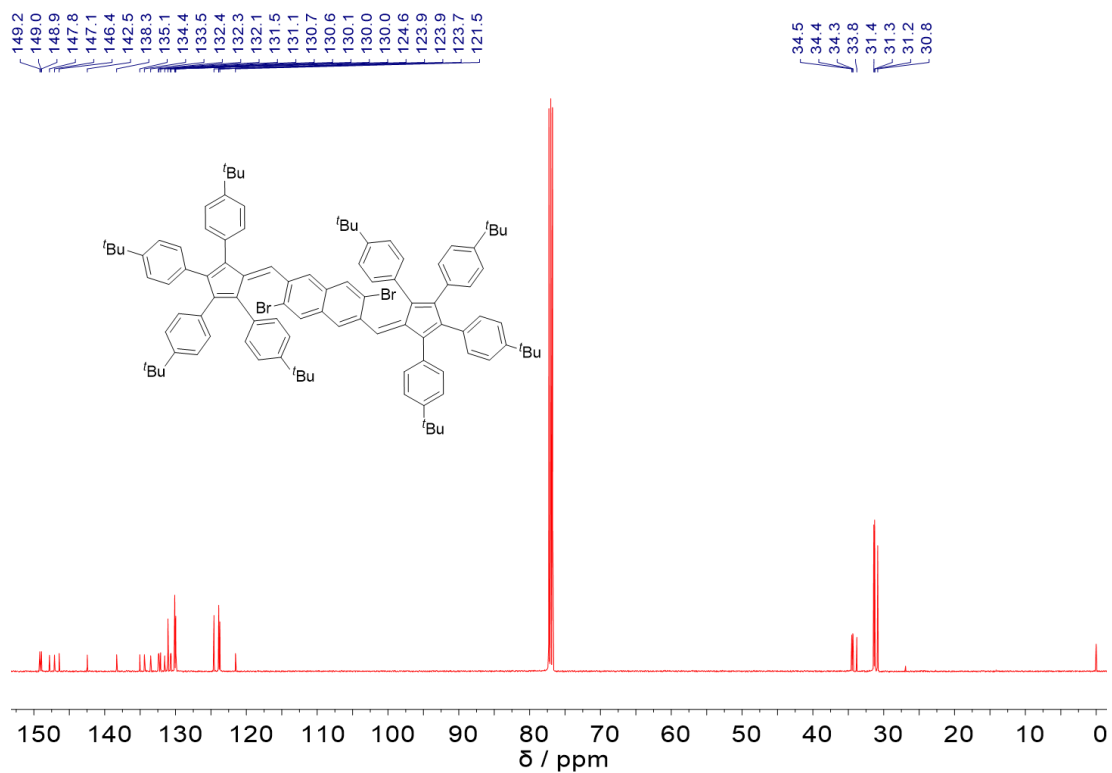
**Figure 2.30.**  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2-8**



**Figure 2.31.**  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2-8**



**Figure 2.32.** <sup>1</sup>H NMR Spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2-9



**Figure 2.33.** <sup>13</sup>C NMR Spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2-9

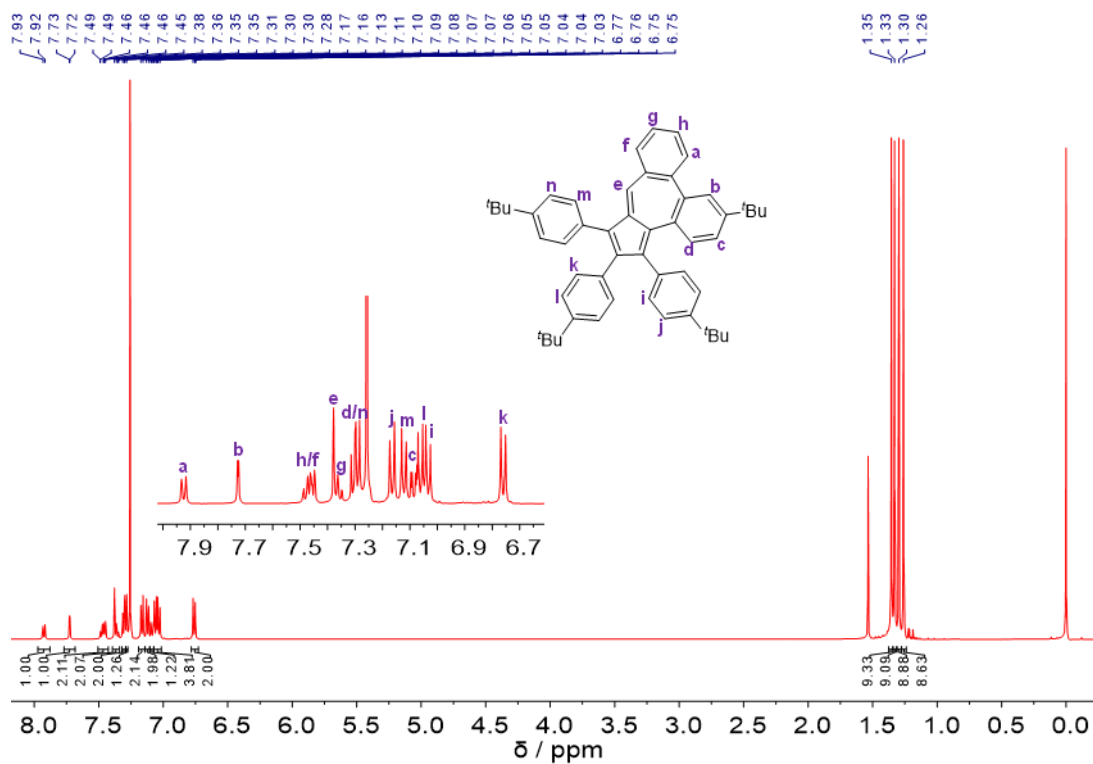


Figure 2.34. <sup>1</sup>H NMR Spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of DBA

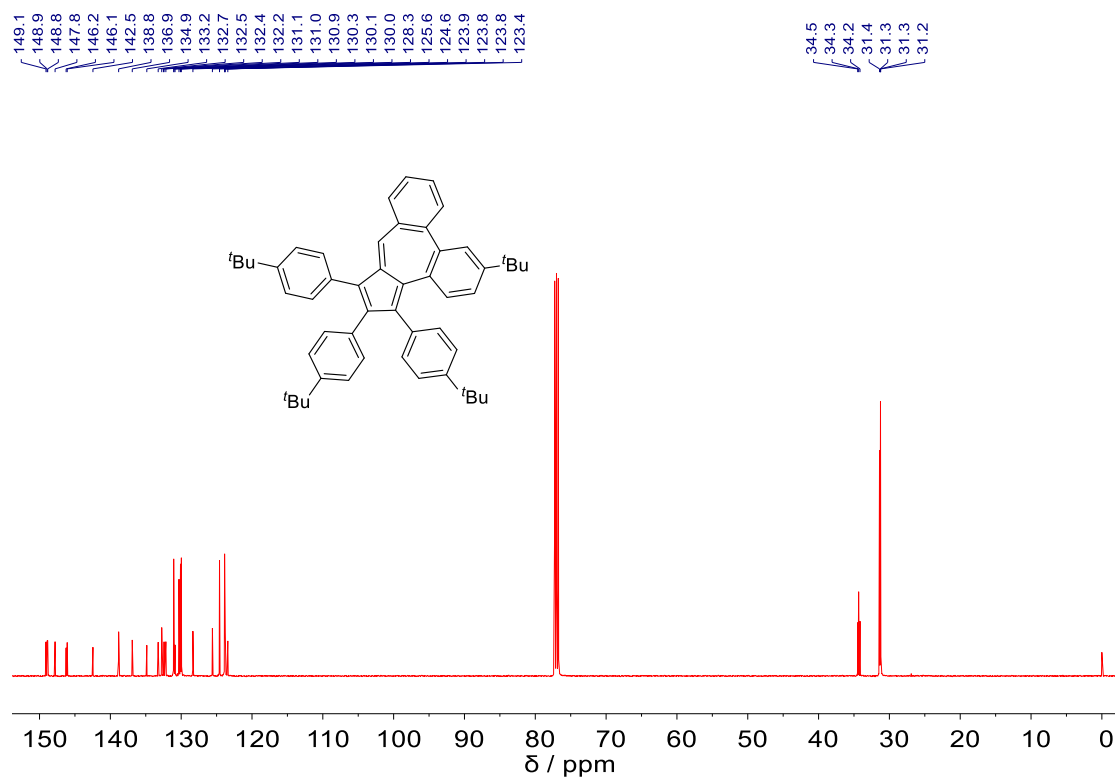
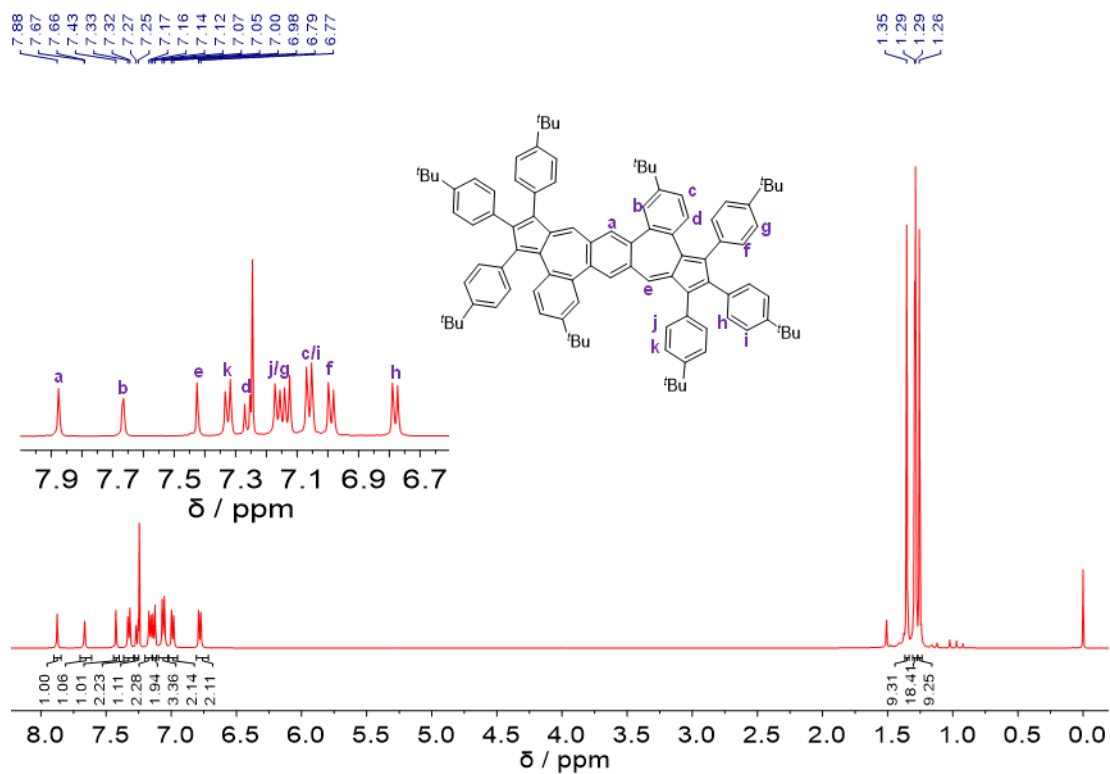
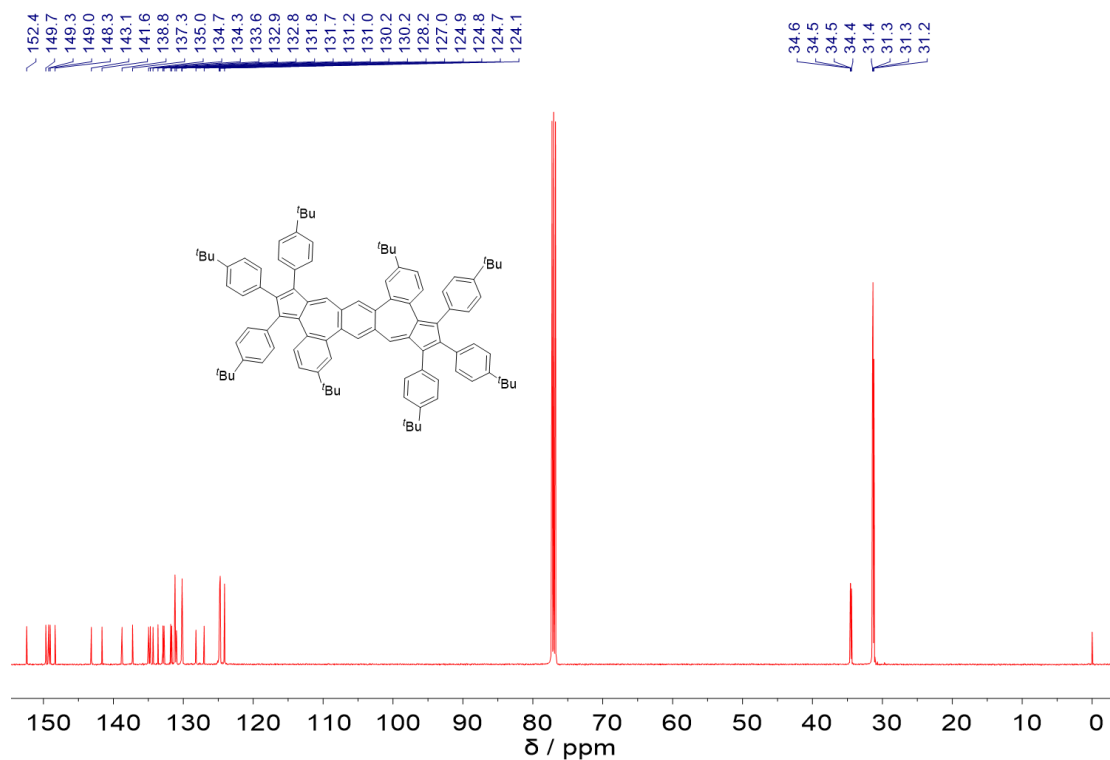


Figure 2.35. <sup>13</sup>C NMR Spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of DBA



**Figure 2.36.**  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of BDA1



**Figure 2.37.**  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of BDA1



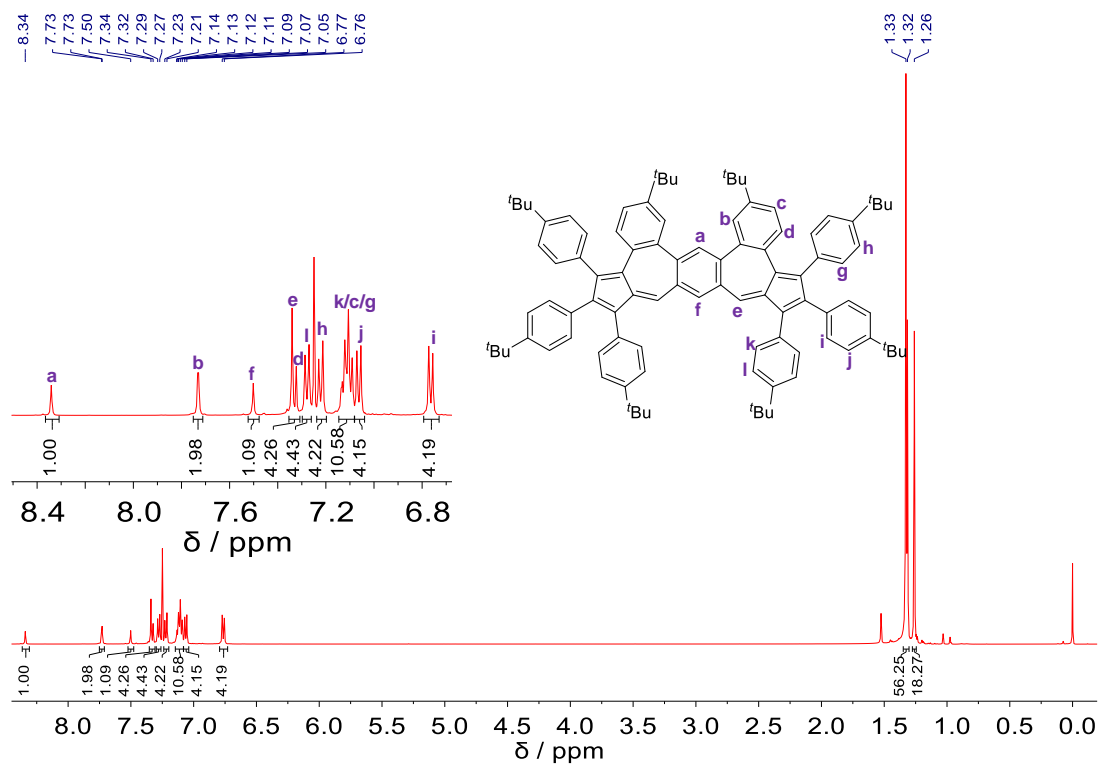


Figure 2.38.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of NDA

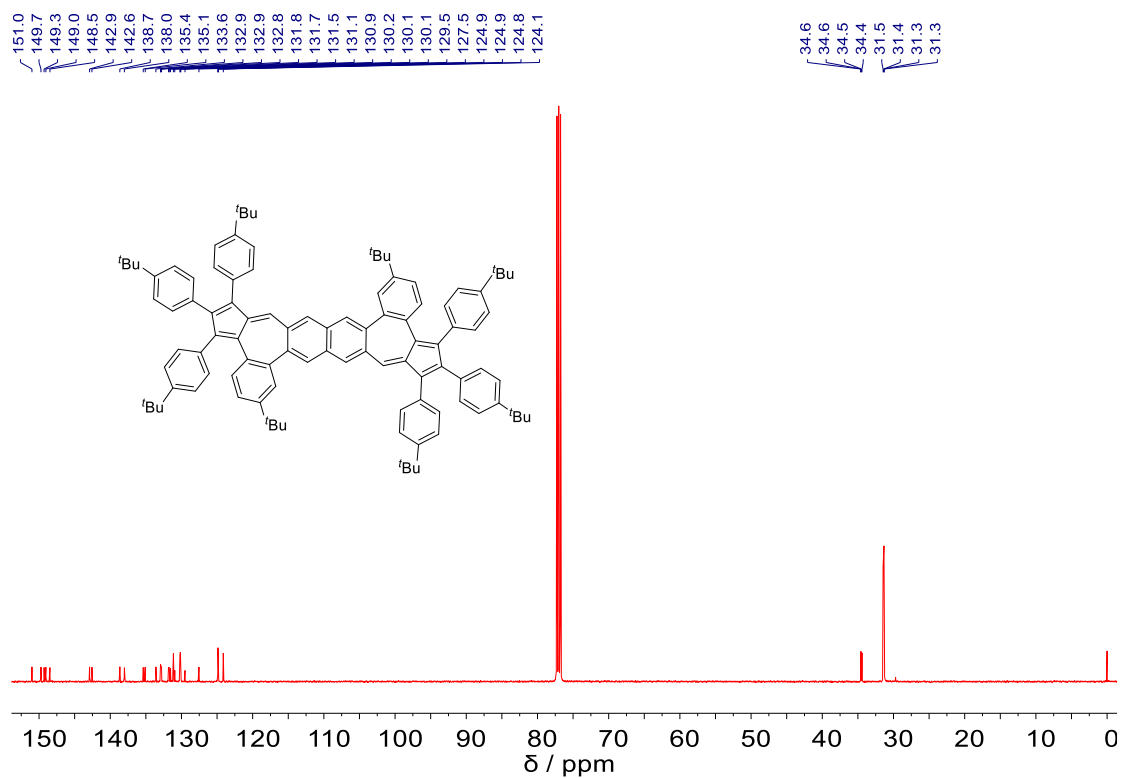


Figure 2.39.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of NDA

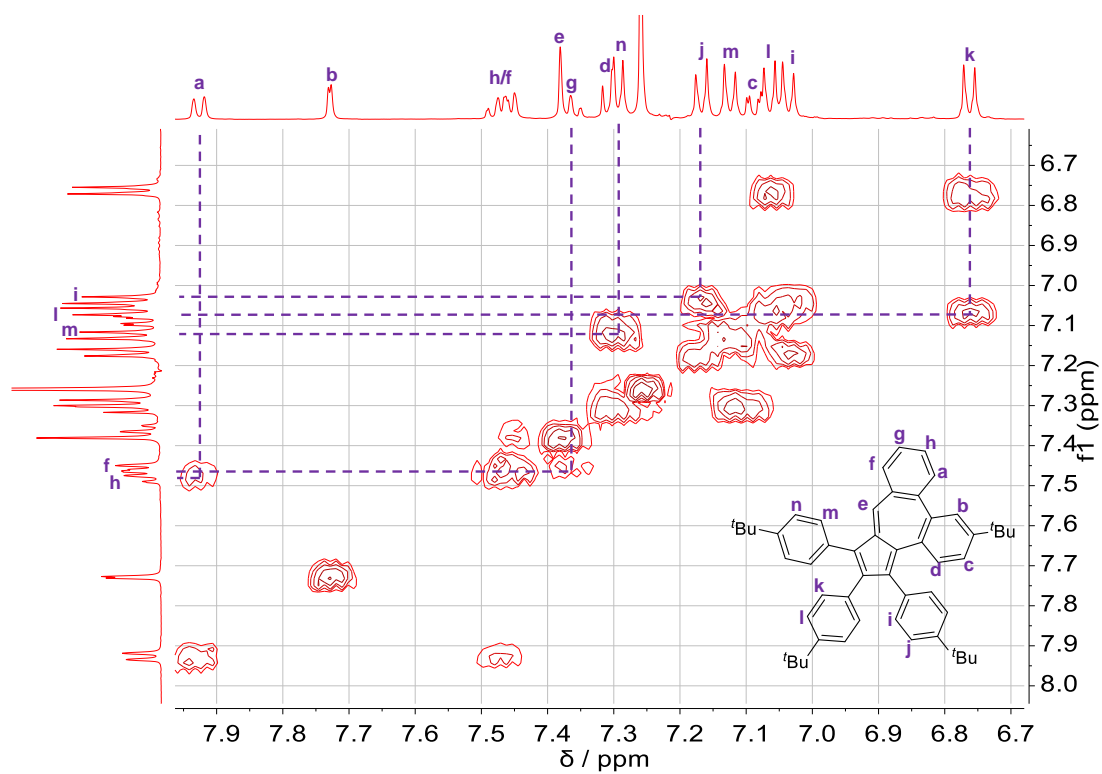


Figure 2.40.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of DBA

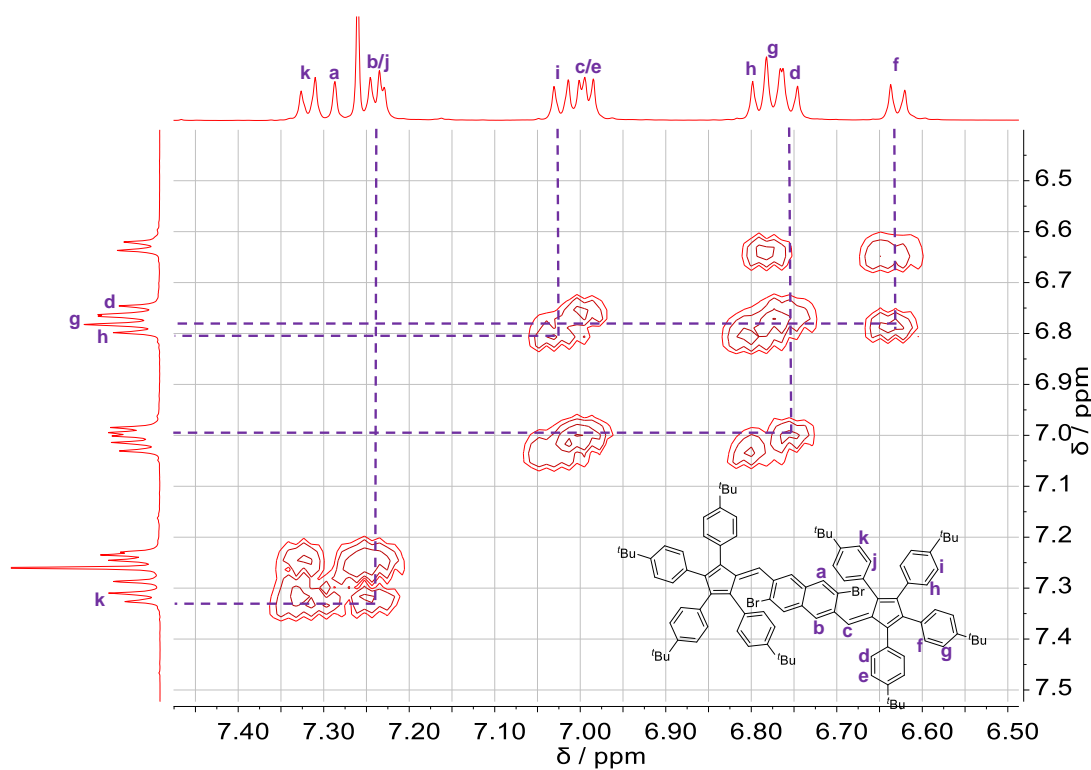


Figure 2.41.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2-9

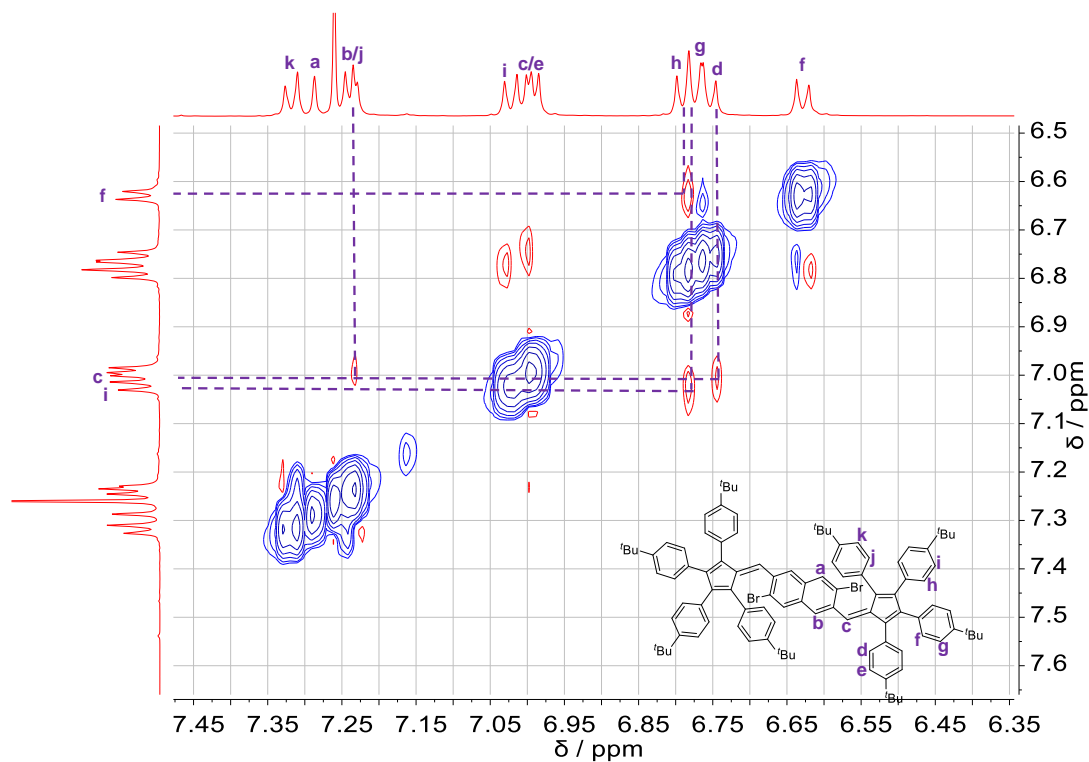


Figure 2.42.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ROESY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2-9**

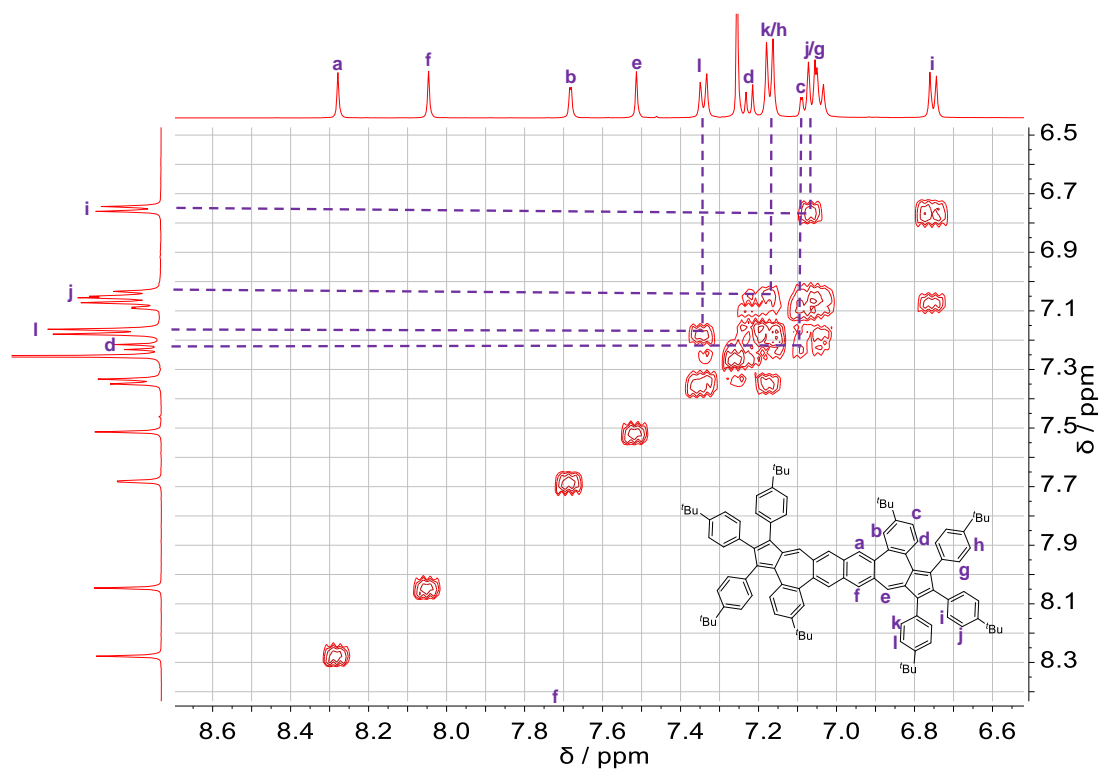
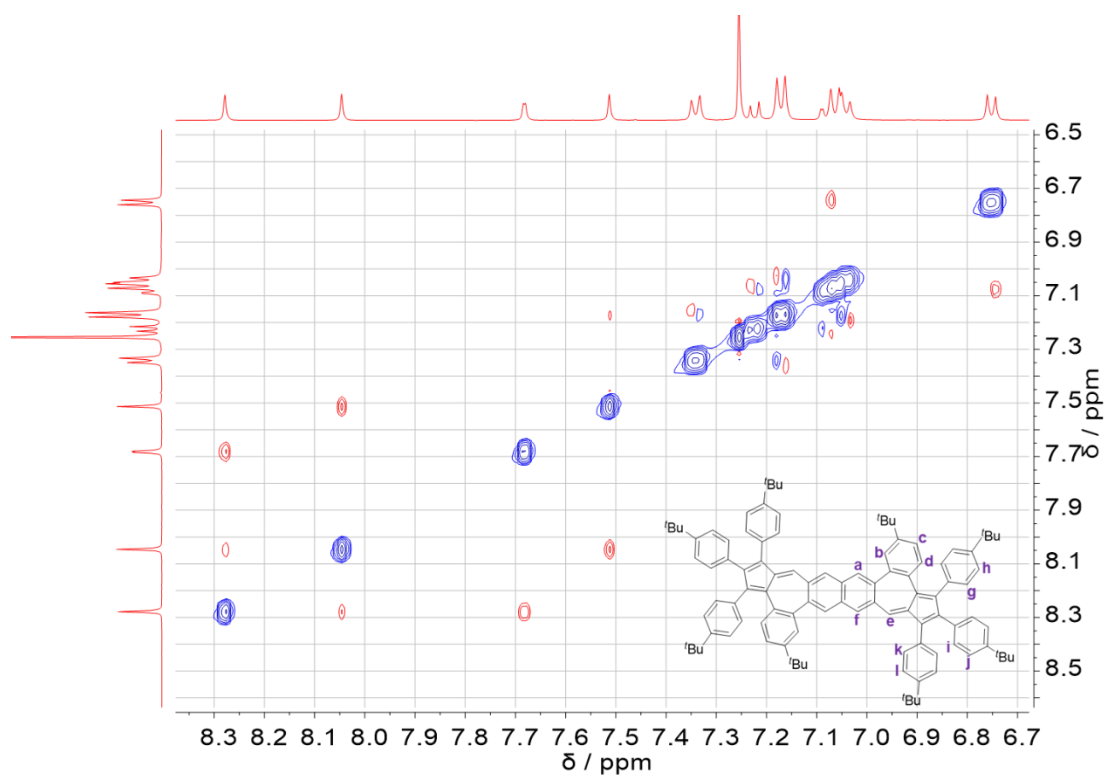
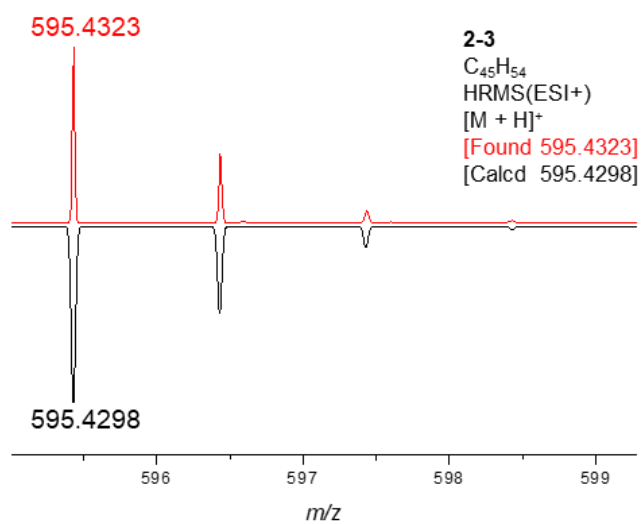


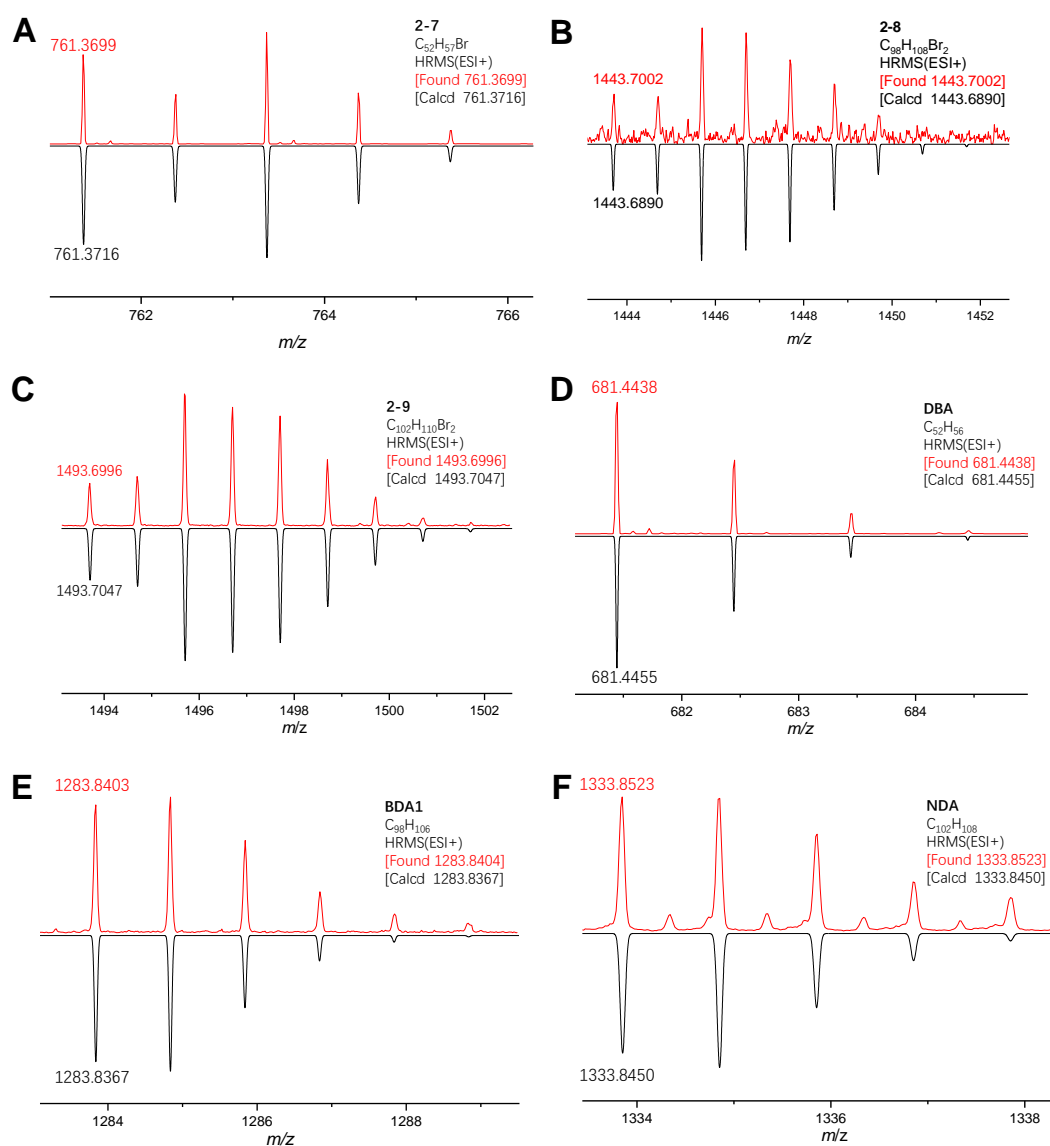
Figure 2.43.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **NDA**



**Figure 2.44.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ROESY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of NDA



**Figure 2.45.** HRMS Spectrum of compound 2-3. The experimentally obtained isotopic distribution pattern (red) correlates well with the calculated patterns (black), respectively



**Figure 2.46.** HRMS Spectra of compound (A) 2-7, (B) 2-8, (C) 2-9, (D) DBA, (E) BDA1, and (F) NDA. The experimentally obtained isotopic distribution pattern (red) correlates well with the calculated patterns (black), respectively

**Table 2.3.** Crystal data and structure refinement of **DBA**

Parameter	DBA
Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>56</sub>
Molecular weight	680.96
<i>T</i> / K	100.00
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	25.0321(16)
<i>b</i> / Å	14.3448(6)
<i>c</i> / Å	14.2832(7)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	97.526(2)
$\gamma$ / °	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	8583.6(7)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calc}}$ / mg mm <sup>-3</sup>	1.054
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.059
<i>F</i> (000)	2944.0
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.22 × 0.21 × 0.1
2 $\theta$ range for data collection / °	3.888 to 54.102
	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
	-54 ≤ <i>l</i> ≤ 52
Reflections collected	142102
Independent reflections	18668 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0763]
Data / restraints / parameters	18668 / 66 / 962
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.082
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0815
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1822
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1001
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1932
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.55 / -0.37
CCDC No	2163554

**Table 2.4.** Crystal data and structure refinement of **BDA1**

Parameter	<b>BDA1</b>
Empirical formula	$C_{98}H_{106} \cdot CHCl_3$
Molecular weight	1802.33
$T / K$	100.15
Crystal system	triclinic
Space group	$P-1$
$a / \text{\AA}$	15.0982(9)
$b / \text{\AA}$	17.965(2)
$c / \text{\AA}$	20.104(2)
$\alpha / ^\circ$	84.181(3)
$\beta / ^\circ$	70.158(3)
$\gamma / ^\circ$	69.009(3)
$V / \text{\AA}^3$	4787.4(9)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}} / \text{mg mm}^{-3}$	0.973
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1.157
$F(000)$	1504.0
Crystal size / $\text{mm}^3$	$0.18 \times 0.12 \times 0.12$
$2\theta$ range for data collection / $^\circ$	4.674 to 135.816
	$-13 \leq h \leq 17$
Index ranges	$-21 \leq k \leq 21$
	$-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	58272
Independent reflections	16874 [ $R_{\text{int}} = 0.0758$ ]
Data / restraints / parameters	16874 / 21 / 1054
Goodness-of-fit on $F^2$	1.048
Final $R$ indexes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0860$
	$wR_2 = 0.2509$
Final $R$ indexes [all data]	$R_1 = 0.0940$
	$wR_2 = 0.2612$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.73 / -0.68
CCDC No	2163555

**Table 2.5.** Summary of the TD-DFT calculation results of **DBA**

Wavelength (nm)	Osc. Strength(f)	Major contributions
<b>568.8914</b>	<b>0.0306</b>	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
<b>412.6754</b>	<b>0.2125</b>	<b>H-1→LUMO (81%), HOMO→L+1 (15%)</b>
<b>362.9939</b>	0.1155	H-2→LUMO (64%), HOMO→L+1 (27%)
<b>349.2119</b>	0.2549	H-2→LUMO (30%), HOMO→L+1 (47%)
<b>339.1902</b>	0.1402	H-3→LUMO (82%)
<b>329.2286</b>	0.0484	H-4→LUMO (98%)
<b>322.7158</b>	0.0675	H-5→LUMO (87%)
<b>315.2087</b>	0.0093	H-6→LUMO (84%), HOMO→L+2 (10%)
<b>309.7127</b>	0.1846	H-7→LUMO (19%), H-6→LUMO (10%), HOMO→L+2 (62%)
<b>307.5539</b>	0.1234	H-7→LUMO (57%), H-1→L+1 (18%), HOMO→L+2 (17%)

**Table 2.6.** Summary of the TD-DFT calculation results of **BDA1**

Wavelength (nm)	Osc. Strength(f)	Major contributions
<b>662.4503</b>	<b>0.0245</b>	<b>H-1→LUMO (97%)</b>
<b>643.5388</b>	0	H-2→LUMO (94%)
<b>495.3226</b>	<b>0.9936</b>	<b>HOMO→L+1 (91%)</b>
<b>437.1644</b>	0	H-4→LUMO (10%), H-1→L+1 (86%)
<b>426.5609</b>	0.1993	H-3→LUMO (86%)
<b>424.0225</b>	0	H-4→LUMO (83%), H-1→L+1 (11%)
<b>412.4557</b>	0.1071	H-5→LUMO (30%), HOMO→L+2 (64%)
<b>389.9242</b>	0.2744	H-2→L+1 (32%), H-1→L+2 (59%)
<b>388.3122</b>	0	H-5→LUMO (65%), HOMO→L+2 (28%)
<b>382.7854</b>	0.4753	H-6→LUMO (49%), H-2→L+1 (33%)

**Table 2.7.** Summary of the TD-DFT calculation results of **NDA**

Wavelength (nm)	Osc. Strength(f)	Major contributions
<b>652.7202</b>	<b>0.029</b>	<b>HOMO→LUMO (96%)</b>
<b>634.0929</b>	0	H-1→LUMO (96%)
<b>487.9731</b>	<b>1.4081</b>	<b>H-2→LUMO (93%)</b>
<b>457.6582</b>	0	HOMO→L+1 (93%)
<b>456.9835</b>	0.0104	H-3→LUMO (71%), H-1→L+1 (24%)
<b>442.532</b>	0.0452	H-3→LUMO (21%), H-1→L+1 (68%)
<b>426.3849</b>	0	H-4→LUMO (80%), H-1→L+2 (14%)
<b>414.2334</b>	0.6927	HOMO→L+2 (85%)
<b>409.8922</b>	0	H-4→LUMO (12%), H-2→L+1 (15%), H-1→L+2 (68%)
<b>385.2714</b>	0.1491	H-5→LUMO (90%)



## 2.6 参考文献

- [1] Yang, X.; Shi, X.; Aratani, N.; Gonçalves, T. P.; Huang, K.-W.; Yamada, H.; Chi, C.; Miao, Q. Benzo[4,5]cyclohepta[1,2-b]fluorene: an isomeric motif for pentacene containing linearly fused five-, six- and seven-membered rings. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6176–6181.
- [2] Fu, X.; Han, H.; Zhang, D.; Yu, H.; He, Q.; Zhao, D. A polycyclic aromatic hydrocarbon diradical with pH-responsive magnetic properties. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5565–5571.
- [3] Chaolumen; Stepek, I. A.; Yamada, K. E.; Ito, H.; Itami, K. Construction of Heptagon-Containing Molecular Nanocarbons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23508–23532.
- [4] Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- [5] Xin, H.; Hou, B.; Gao, X. Azulene-Based  $\pi$ -Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1737–1753.
- [6] Gordon, M. The Azulenes. *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 127–200.
- [7] Xin, H.; Gao, X. Application of Azulene in Constructing Organic Optoelectronic Materials: New Tricks for an Old Dog. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945–956.
- [8] Michl, J.; Thulstrup, E. W. Why is azulene blue and anthracene white? a simple mo picture. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205–209.
- [9] Yamaguchi, Y.; Takubo, M.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Koganezawa, T.; Katagiri, H. Terazulene Isomers: Polarity Change of OFETs through Molecular Orbital Distribution Contrast. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11335–11343.
- [10] Chaolumen; Ito, H.; Itami, K. An axially chiral 1,1'-biazulene and its  $\pi$ -extended derivative: synthesis, structures and properties. *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 9606–9609.
- [11] Xin, H.; Li, J.; Yang, X.; Gao, X. Azulene-Based BN-Heteroaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *85*, 70–78.

- [12] Pigulski, B.; Shoyama, K.; Würthner, F. NIR-Absorbing  $\pi$ -Extended Azulene: Non-Alternant Isomer of Terrylene Bisimide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15908–15912.
- [13] Xin, H.; Li, J.; Lu, R.-Q.; Gao, X.; Swager, T. M. Azulene–Pyridine-Fused Heteroaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13598–13605.
- [14] Jiang, Q.; Tao, T.; Phan, H.; Han, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Heng, T. S.; Li, G.; Yuan, L.; Ding, J.; Chi, C. Diazuleno-s-indacene Diradicaloids: Syntheses, Properties, and Local (anti)Aromaticity Shift from Neutral to Dicationic State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16737–16741.
- [15] Kurotobi, K.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Kim, D.; Osuka, A. A Quadruply Azulene-Fused Porphyrin with Intense Near-IR Absorption and a Large Two-Photon Absorption Cross Section. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944–3947.
- [16] Zhu, C.; Shoyama, K.; Würthner, F. Conformation and Aromaticity Switching in a Curved Non-Alternant  $sp^2$  Carbon Scaffold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21505–21509.
- [17] Yang, X.; Rominger, F.; Mastalerz, M. Contorted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Two Embedded Azulene Units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17577–17582.
- [18] Ma, J.; Fu, Y.; Dmitrieva, E.; Liu, F.; Komber, H.; Hengersdorf, F.; Popov, A. A.; Weigand, J. J.; Liu, J.; Feng, X. Helical Nanographenes Containing an Azulene Unit: Synthesis, Crystal Structures, and Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637–5642.
- [19] Fei, Y.; Fu, Y.; Bai, X.; Du, L.; Li, Z.; Komber, H.; Low, K.-H.; Zhou, S.; Phillips, D. L.; Feng, X.; Liu, J. Defective Nanographenes Containing Seven-Five-Seven (7–5–7)-Membered Rings. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2353–2360.
- [20] Han, Y.; Xue, Z.; Li, G.; Gu, Y.; Ni, Y.; Dong, S.; Chi, C. Formation of Azulene-embedded Nanographene via Unusual Naphthalene to Azulene Rearrangement During Scholl Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9026–9031.

- [21] Giardinetti, M.; Jessen, N. I.; Christensen, M. L.; Jørgensen, K. A. Organocatalytic [10+4] cycloadditions for the synthesis of functionalised benzo[a]azulenes. *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 202–205.
- [22] Konishi, A.; Horii, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Yasuda, M. Open-Shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10165–10170.
- [23] Konishi, A.; Morinaga, A.; Yasuda, M. Construction of Polycyclic  $\pi$ -Conjugated Systems Incorporating an Azulene Unit Following the Oxidation of 1,8-Diphenyl-9,10-bis(phenylethynyl)phenanthrene. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8548–8552.
- [24] Sperandio, D.; Hansen, H.-J. An Efficient Straightforward Synthesis of Benz[a]azulene. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 765–771.
- [25] Nozoe, T.; Seto, S.; Uchida, I.; Matsumura, S. Tropone and Its Derivatives. VIII On the Reaction of Halotropones. *Proc. Jpn. Acad.* **1952**, *28*, 483–487.
- [26] Yang, P. W.; Yasunami, M.; Takase, K. The formation of azulene derivatives by the reaction of 2H-cyclohepta[b]furan-2-ones with enamines. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 4275–4278.
- [27] Reiter, S. E.; Dunn, L. C.; Houk, K. N. Synthesis of azulenes by the [6 + 4] cycloadditions of 6-aminofulvenes to thiophene S,S-dioxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4199–4201.
- [28] E. h. Karl Ziegler, K. H. Eine rationelle Synthese des Azulens. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 301.
- [29] Zhang, X. S.; Huang, Y. Y.; Zhang, J.; Meng, W.; Peng, Q.; Kong, R.; Xiao, Z.; Liu, J.; Huang, M.; Yi, Y.; Chen, L.; Fan, Q.; Lin, G.; Liu, Z.; Zhang, G.; Jiang, L.; Zhang, D. Dicyclohepta[ijkl,uvw]rubicene with Two Pentagons and Two Heptagons as a Stable and Planar Non-benzenoid Nanographene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3529–3533.

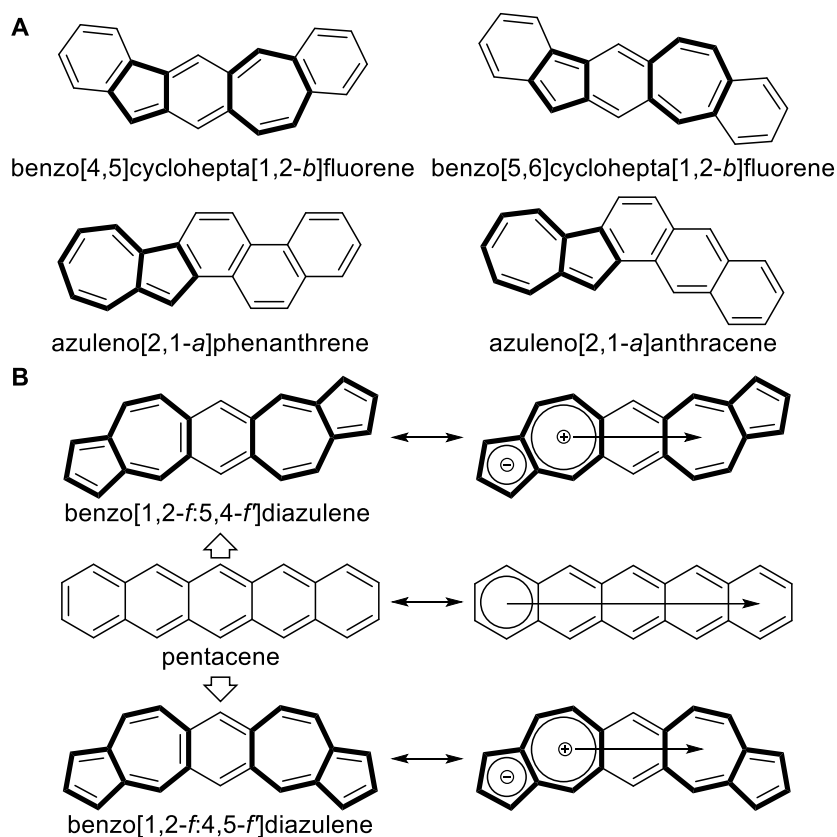
- [30] Mishra, S.; Lohr, T. G.; Pignedoli, C. A.; Liu, J.; Berger, R.; Urgel, J. I.; Müllen, K.; Feng, X.; Ruffieux, P.; Fasel, R. Tailoring Bond Topologies in Open-Shell Graphene Nanostructures. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11917–11927.
- [31] Hou, I. C.-Y.; Sun, Q.; Eimre, K.; Di Giovannantonio, M.; Urgel, J. I.; Ruffieux, P.; Narita, A.; Fasel, R.; Müllen, K. On-Surface Synthesis of Unsaturated Carbon Nanostructures with Regularly Fused Pentagon–Heptagon Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10291–10296.
- [32] Lohr, T. G.; Urgel, J. I.; Eimre, K.; Liu, J.; Di Giovannantonio, M.; Mishra, S.; Berger, R.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Fasel, R.; Feng, X. On-Surface Synthesis of Non-Benzenoid Nanographenes by Oxidative Ring-Closure and Ring-Rearrangement Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13565–13572.
- [33] Yang, X.; Liu, D.; Miao, Q. Heptagon-Embedded Pentacene: Synthesis, Structures, and Thin-Film Transistors of Dibenzo[d,d']benzo[1,2-a:4,5-a']dicycloheptenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6786–6790.
- [34] Xu, T.; Han, Y.; Shen, Z.; Hou, X.; Jiang, Q.; Zeng, W.; Ng, P. W.; Chi, C. Antiaromatic Dicyclopenta[b,g]/[a,f]naphthalene Isomers Showing an Open-Shell Singlet Ground State with Tunable Diradical Character. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 20562–20568.
- [35] Geuenich, D.; Hess, K.; Kohler, F.; Herges, R. Anisotropy of the induced current density (ACID), a general method to quantify and visualize electronic delocalization. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.

### 第三章 嵌入两个萘单元的并五苯异构体的合成及其性能研究

#### 3.1 引言

并苯 (acenes) [1-2] 是由线性融合的苯环组成的 PAH。在基础和应用研究中均被广泛关注 [3-4]。萘和蒽是研究最多的并苯分子，其中并五苯 (pentacene) [5] 因其高的载流子迁移率可被作为一种 P 型有机半导体材料，用于制备轻量、灵活和低成本的有机电子器 [6-7]。为改变并五苯的电子结构、调整其固体排列、提高溶解度和稳定性，科学家们对并五苯的结构进行修饰研究。具体策略主要分为三类：(1) 用各种官能团取代并五苯上的 H 原子，由于并五苯具有较强的  $[\pi \cdots \pi]$  相互作用，溶解度较差，且并五苯及更高阶的并苯直线分子暴露于空气和光线时会不稳定，用大位阻官能团取代并五苯的 H 原子可增加其溶解性和稳定性，并改变固体的堆积形式 [8-9]。(2) 引入杂原子基团，如 B [10]、N [11-12] 和 S [13-14] 等杂原子进入  $\pi$  共轭体系，但杂原子的引入有时会破坏  $\pi$  堆积，从而抑制电荷载流子传输。(3) 将并五苯中的六元环替换为五元环或七元环，非六元环的引入可增加分子的曲率，减少带隙并保持分子的稳定性 [15-17]。Miao [18] 课题组报道了一种 6-5-6-7-6 的直线型并五苯异构体的形式 (Figure 3.1A)，该化合物有和并五苯相同的  $22\pi$  体系，五元环显示了芳香性，七元环显示反芳香性，可被用于 P 型半导体材料。作为萘的异构体，萘 [19-20] 由于其独特的性质，也可以作为替代单元引入并五苯体系中。Takai 课题组 [21] 报道了一种 7-5-6-6-6 的异构体形式 (Figure 3.1A)，将萘结合到线性稠合 [n] 并苯结构中。该化合物在相同的溶剂环境条件下表现出更好的溶解性、更小的 HOMO-LUMO 带隙和更高的稳定性，并表现出对酸碱和氧化还原过程的可逆性刺激反应。

上一章我们介绍了一种高效合成直线型含萘并苯的方法，并成功合成了包含两个萘单元的并五苯异构体 BDA1。在本章中，我们用同样的合成方法构建了 BDA2、BDA1 和 BDA2 是一对非对映异构体，它们中间 7-5-6-7-5 的结构可以看做是并五苯的异构体 (Figure 3.1B)。我们针对 BDA1 和 BDA2 的物理化学性质，以及萘对体系芳香性的影响进行了进一步的研究。



**Figure 3.1.** (A) Chemical structures of pentacene and its analogues; (B) Two typical nonalternant isomers of pentacene

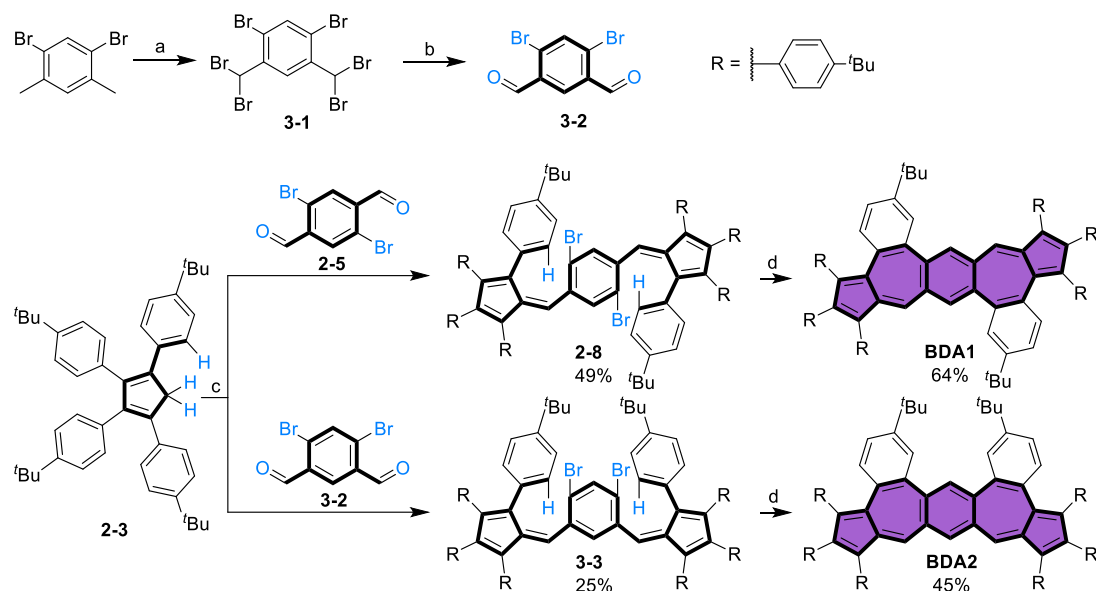
## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验数据与仪器

所有溶剂和试剂均为商品化购买，可直接使用。实验使用的无水溶剂按照文献除水干燥后保存或使用。目标化合物的后处理过程中，使用烟台黄海公司 300-400 目硅胶进行柱色谱检测；使用 Bruker AVANCE NEO 500 核磁共振仪测得氢谱、碳谱、ROESY 和 COESY 谱，测试用的氘代剂均为氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ )，内标为四甲基硅烷 (TMS)，其中  $^1\text{H}$  NMR 谱用  $\text{CDCl}_3$  标准峰 7.26 ppm 及 TMS 标准峰 0.00 ppm 来定标， $^{13}\text{C}$  NMR 谱用  $\text{CDCl}_3$  标准峰 77.00 ppm 定标。高分辨率质谱 (HRMS) 使用 Water Synapt-G2-Si 电喷雾电离飞行时间质谱，样品溶解在甲醇里进行测试；紫外可见吸收测量是使用常规石英比色皿在 Shimadzu UV-VIS-NIR (UV3600Plus+UV2700) 光谱仪测量，狭缝宽度设置为 2 nm；用石英比色皿在稳态瞬态荧光光谱仪 (+一体化荧光光谱仪 FS5) (FLS1000+FS5) 上记录荧光光谱数据并测定化合物荧光量子效率和荧光寿命；

循环伏安 (CV) 和差分脉冲伏安法 (DPV) 测试使用的是 Zahner 电化学工作站。X 射线单晶测试数据是通过 X 单晶射线衍射仪 (Bruker D8 Venture diffractometer with PHOTON III detector) 收集。

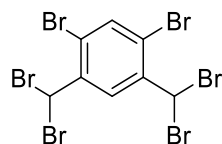
### 3.2.2 化合物合成



**Scheme 3.1.** Reaction conditions: a) NBS, BPO, DCE, 85 °C; b) AgNO<sub>3</sub>, EtOH, 90 °C; c) NaOMe, MeOH / THF, reflux; d) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, toluene, reflux.

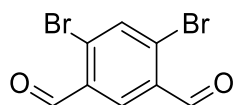
化合物 **BDA1** 及前体的合成在上章已有表述。

#### 化合物 3-1 的合成



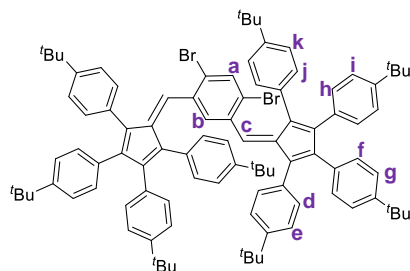
**3-1:** 250-mL 史莱克管中，加入 1,5-二溴-2,4-二甲苯甲苯 (3.3 g, 12.6 mmol)，NBS (31 g, 17.6 mmol) 和过氧化苯甲酰 (243 mg, 1 mmol)，用 120 mL 1,2-二氯乙烷溶解，缓慢加热至 85 °C，在氮气气体保护下反应半小时。随后再加入同样剂量的过氧化苯甲酰 (243 mg, 1 mmol)，85 °C 下继续反应 8 小时，反应结束后，倒入 100 mL 水中，析出大量固体，过滤不溶物，滤饼用大量正己烷洗涤，收集滤液，真空除去有机溶剂，粗产品使用柱层析分离 (淋洗剂为石油醚)，得到 5 g 白色固体产物 **3-1**，产率 68%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>, 8.67 (s,18H, H<sub>b</sub>), 7.71(s,18H, H<sub>a</sub>), 6.97 (s,18H, H<sub>c</sub>).

## 化合物 3-2 的合成



**3-2:** 100-mL 史莱克管中，加入化合物 **3-1** (348 mg, 0.6 mmol)，硝酸银 (449 mg, 2.64 mmol) 和乙醇 (10 mL)，加热至 90 °C 反应 40 分钟，产生悬浊物。反应结束后，自然降温，过滤溴化银不溶物，滤饼用乙醇洗涤，收集滤液，真空除去溶剂，粗品用正己烷重结晶，得到 9 g 白色固体产物 **3-2**，产率 60%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  10.32 (s, 18H, H<sub>b</sub>), 8.39 (s, 18H, H<sub>a</sub>), 8.04 (s, 18H, H<sub>c</sub>).

## 化合物 3-3 的合成

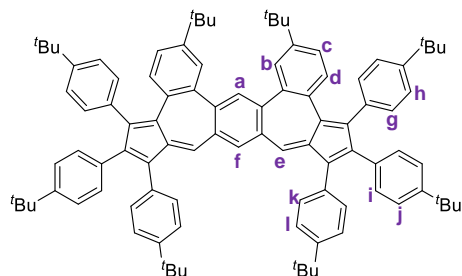


**3-3:** 手套箱中，称量 **2-3** (260mg, 0.44mmol)，**3-2** (58 mg, 0.2 mmol) 和干燥的甲醇钠固体 (216 mg, 4 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中，随后加入 10 mL 无水甲醇和 10 mL 无水四氢呋喃，加入完毕后，封管密封，缓慢升温至 70 °C 反应，升温过程中，体系颜色变为深红色，70 °C 继续反应 24 小时。反应结束后，冷却至室温，倒入 50mL 水中，析出大量固体，然后用乙酸乙酯萃取 3 次，合并有机相，无水硫酸钠干燥，有机相浓缩至干，粗产品使用柱层析分离（淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=15 / 1 至 5 / 1）得到 70 mg 砖红色固体产物 **3-3**，产率 24%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  7.33 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H, H<sub>k</sub>), 7.30 (s, 1H, H<sub>a</sub>), 7.15 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H, H<sub>j</sub>), 6.98 (dd,  $J_1 = 10.0$ ,  $J_2 = 8.5$  Hz, 8H, H<sub>e/d</sub>), 6.71 (dd,  $J_1 = 8.5$ ,  $J_2 = 3.5$  Hz, 16H, H<sub>h/i/f/g</sub>), 6.56 (s, 1H, H<sub>c</sub>), 6.11 (s, 1H, H<sub>b</sub>), 1.34 (s, 18H, H<sup>t</sup>Bu), 1.21 (s, 18H, H<sup>t</sup>Bu), 1.20 (s, 18H, H<sup>t</sup>Bu), 1.02 (s, 18H, H<sup>t</sup>Bu); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  149.0, 148.9, 148.9, 147.8, 146.9, 142.6, 137.5, 137.2, 135.3, 134.3, 133.3, 132.5, 132.4, 132.2, 132.1, 130.8, 130.6, 130.0, 129.9, 124.7, 123.9, 123.7, 121.5,



34.5, 34.4, 34.3, 34.1, 31.4, 31.3, 31.3. HRESI-MS Calcd for  $C_{98}H_{108}Br_2$ :  $m/z = 1443.6890 [M + H]^+$ ; found: 1443.6816.

### 化合物 BDA2 的合成



**BDA2:** 手套箱中, 依次称量 **3-3** (19.7 mg, 0.0136 mmol), 四(三苯基膦)钯 (3 mg, 0.0027 mmol) 和碳酸铯 (26 mg, 0.0816 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中, 随后加入 5 mL 无水甲苯, 加入完毕后, 封管密封, 缓慢升温至 120 °C 反应 12 小时。反应结束后, 冷却至室温, 倒入 30mL 水中, 析出固体, 然后用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩至干, 粗产品使用层柱析分离 (淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=15 / 1 至 10 / 1) 得到 8 mg 深棕色固体产物 **BDA2**, 产率 45%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$  8.34 (s, 1H,  $H_a$ ), 7.73 (d,  $J = 2.0$  Hz, 3H,  $H_b$ ), 7.50 (s, 1H,  $H_f$ ), 7.33 (m, 4H,  $H_{e/d}$ ), 7.28 (d,  $J = 8.5$  Hz, 5H,  $H_l$ ), 7.22 (d,  $J = 8.5$  Hz, 5H,  $H_h$ ), 7.14 – 7.08 (m, 10H,  $H_{k/c/g}$ ), 7.06 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H,  $H_j$ ), 6.76 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H,  $H_i$ ), 1.33 (s, 36H,  $H'_{Bu}$ ), 1.32 (s, 18H,  $H'_{Bu}$ ), 1.26 (s, 18H,  $H'_{Bu}$ );  $^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$  150.9, 149.7, 149.2, 149.0, 148.4, 143.0, 141.8, 139.9, 136.9, 136.4, 134.9, 134.2, 133.8, 133.7, 133.1, 133.0, 131.8, 131.6, 131.1, 130.2, 128.8, 127.0, 125.1, 124.9, 124.9, 124.1, 34.7, 34.5, 34.5, 34.4, 31.4, 31.4, 31.3. HRESI-MS Calcd for  $C_{98}H_{106}$ :  $m/z = 1283.8367 [M + H]^+$ ; found: 1283.8370.

### 3.2.3 化合物分析测试方法

#### 光谱测试:

化合物**BDA1**和**BDA2**的紫外吸收光谱和荧光发射光谱在 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L的氯仿溶液测得。测试时, 在石英比色皿中加入3 mL的待测溶液后检测其吸收光谱和荧光光谱。化合物**BDA1**和**BDA2**在酸性条件下变色和发光现象的研究中所用的体系仍为 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L的氯仿溶液。测试时, 在石英比色皿中加入3 mL

的待测溶液，然后用移液枪分批定量加入三氟乙酸溶液，每次加入后震荡一分钟，测试其吸收光谱或荧光光谱变化。绝对量子产率使用积分球测量。

#### 电化学CV和DPV测试：

化合物 **BDA1** 和 **BDA2** 的电化学测试使用无水二氯甲烷作为溶剂， $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  为电解质， $\text{Fc} / \text{Fc}^+$  体系为内标，测试浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。使用氩气保护，扫描速率设置为  $50 \text{ mV/s}$ ，在室温下进行测量。使用三电极体系：铂丝电极为对电极，玻碳电极为工作电极， $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$  为参比电极。

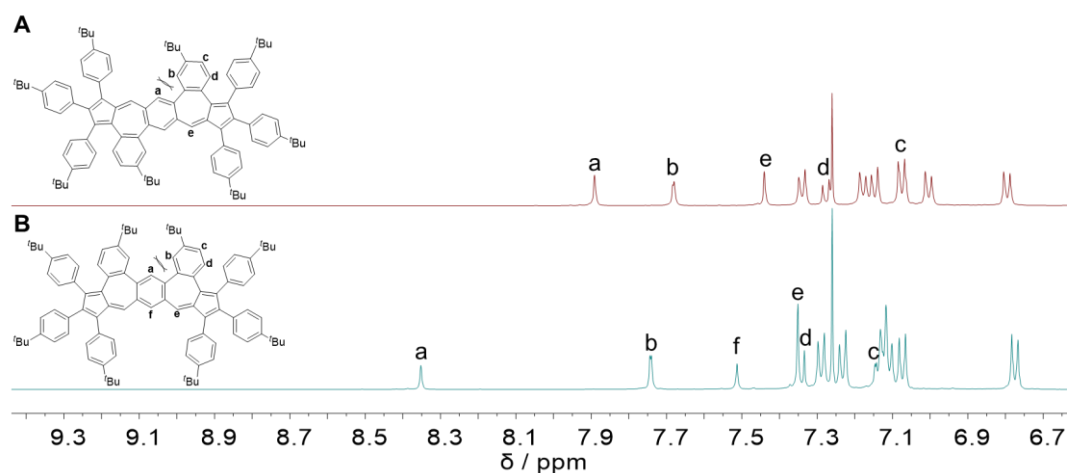
#### 理论计算：

所有的密度泛函（DFT）计算使用 Gaussian 16 软件。所有化合物的几何优化均设置在真空条件下，使用 B3LYP 计算方法，机组选择 6-31G(d)，对优化后的结构进行时间依赖的密度泛函（TD-DFT）计算。使用 B3LYP/6-31G(d) 理论水平（气相条件）的含量规原子轨道（GIAO）方法计算磁屏蔽张量。通过优化结构，在 GIAO(U)B3LYP/6-31G(d) 理论水平上计算获得核独立化学位移（NICS）值。感应电流密度的各向异性（ACID）参考 Herges<sup>[22]</sup> 开发的方法，并使用 POV-Ray v3.7 软件进行结果可视化。使用等化学屏蔽面（ICSS）计算方法分析二维核诱导的化学位移（2D-NICS）沿 Z 轴方向的分布。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 目标化合物的合成与表征数据讨论

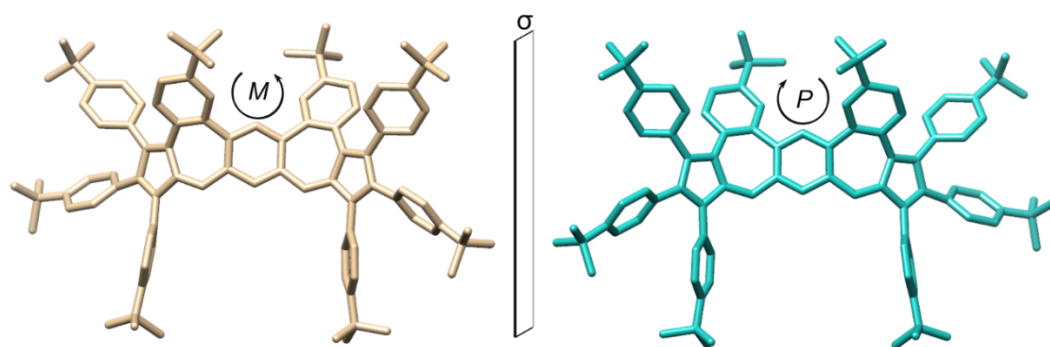
按照上一章的方法，我们从中间体 **2-3** 出发两步得到 **BDA1** 和 **BDA2**（总收率分别为 31% 和 11%），其中 **BDA2** 的前体 **3-6** 收率相对较低，这可能是由于 **3-3** 的位阻太大导致其不容易形成。**BDA1** 和 **BDA2** 在固体状态下均非常稳定，且在大部分有机溶剂中都显示出很好的溶解性。核磁结果显示，**BDA1** 中间的苯环的质子只有一个信号，而 **BDA2** 中间苯环上两个质子由于化学环境不同而有两个核磁信号峰，由于 **BDA2** 中  $\text{H}_a$  同时受到两边苯环质子  $\text{H}_b$  空间挤压，导致其较大的低场位移，而 **BDA2** 中  $\text{H}_f$  由于没有这种影响而显示相对高场的化学位移（Figure 3.2）。**BDA1** 和 **BDA2** 中质子  $\text{H}_b$  和  $\text{H}_c$  之间存在间位耦合，可以观察到质子  $\text{H}_b$  中代表间位耦合的 d 峰存在，以及质子  $\text{H}_c$  中的 dd 峰。



**Figure 3.2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of (A) **BDA1** and (B) **BDA2**

### 3.3.2 单晶数据讨论

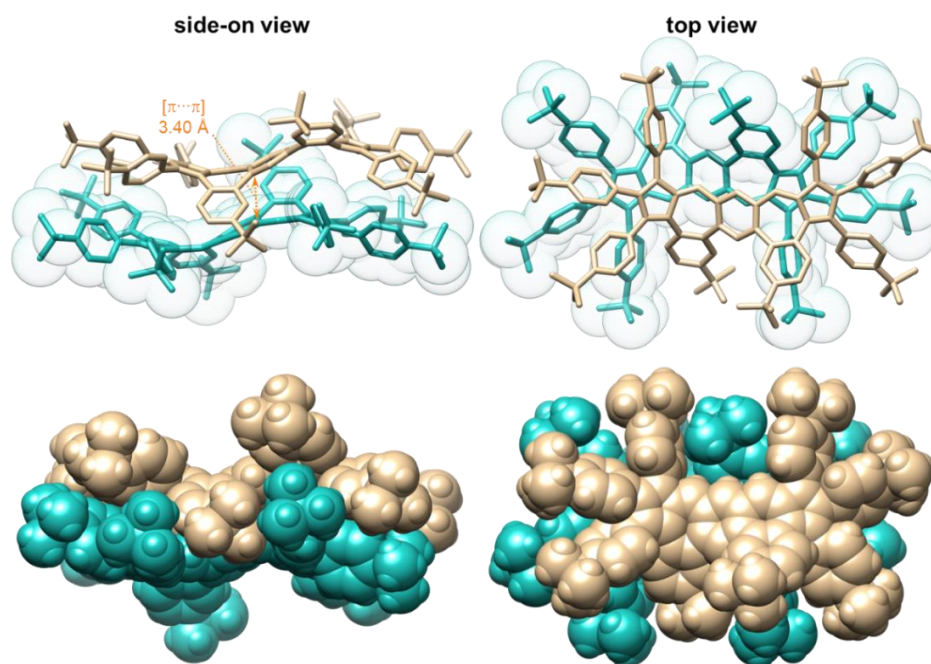
为研究 **BDA1** 和 **BDA2** 的结构，我们培养单晶以观察化合物的堆积形式。**BDA1** 的单晶在上章已经重点讨论，这里主要介绍 **BDA2** 的单晶结构，并对二者进行比较。**BDA2** 的单晶从四氯乙烷 / 甲醇体系通过气相扩散法得到。**BDA2** 为全碳氢的化合物，三斜晶体，空间群为  $P1$ 。与 **BDA1** 类似，七元环的非平面结构导致 **BDA2** 分子为  $S$  型弯曲结构，这种弯曲结构导致分子具有螺旋手性，**BDA2** 的单晶中存在一对对映异构体 (Figure 3.3)，而 **BDA1** 则无手性异构体的存在。



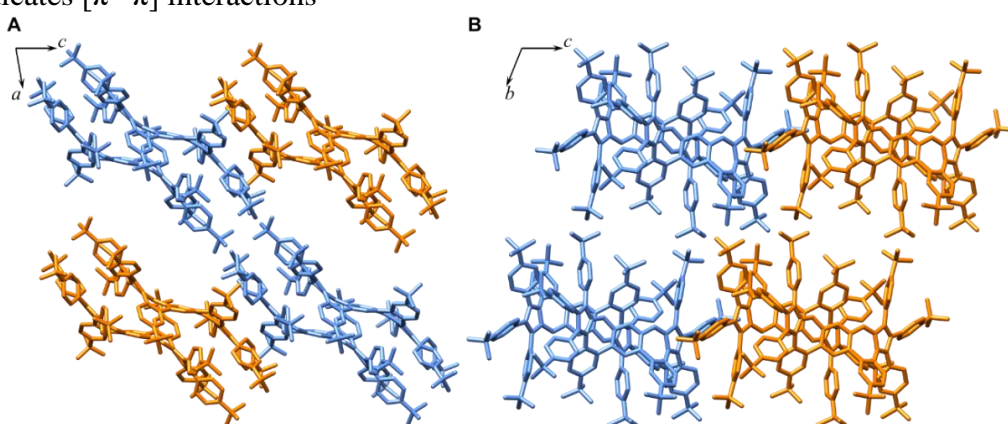
**Figure 3.3.** A pair of enantiomers existed in the X-ray superstructure of **BDA2**. Two enantiomers are shown in different colors wherein ( $M$ )- and ( $P$ )-enantiomers are depicted in tan and sea green, respectively. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity

晶体堆积图显示，**BDA2** 分子无论是从  $a$  轴还是  $b$  轴方向出发，左手性和右手性都是交替排布 (Figure 3.5)。**BDA2** 手性的产生是由于七元环弯曲及中间苯环上叔丁基的位阻共同导致。与 **BDA1** 主要通过  $[\text{C}-\text{H}\cdots\pi]$  和  $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}]$  的相互

作用形式不同，**BDA2**晶体堆积中可以观察到一对外消旋超分子二聚体，两个分子通过 $[\pi\cdots\pi]$ 作用相互嵌套，形成非常紧密的结构， $[\pi\cdots\pi]$ 之间距离为3.40 Å (Figure 3.4)。



**Figure 3.4.** Side-on and top views of a racemic supramolecular dimer in a geometrically complementary manner in the single-crystal X-ray superstructure of **BDA2** formed from the (*M*)- (tan) and (*P*)-enantiomers (sea green) by means of complementary intermolecular noncovalent bonding interactions. Up: The (*M*)-enantiomer is depicted as a stick model superimposed with its semitransparent space-filling model, while the (*P*)-enantiomer as a stick representation. Down: Both enantiomers are depicted in space-filling representations. The orange dot arrow indicates  $[\pi\cdots\pi]$  interactions



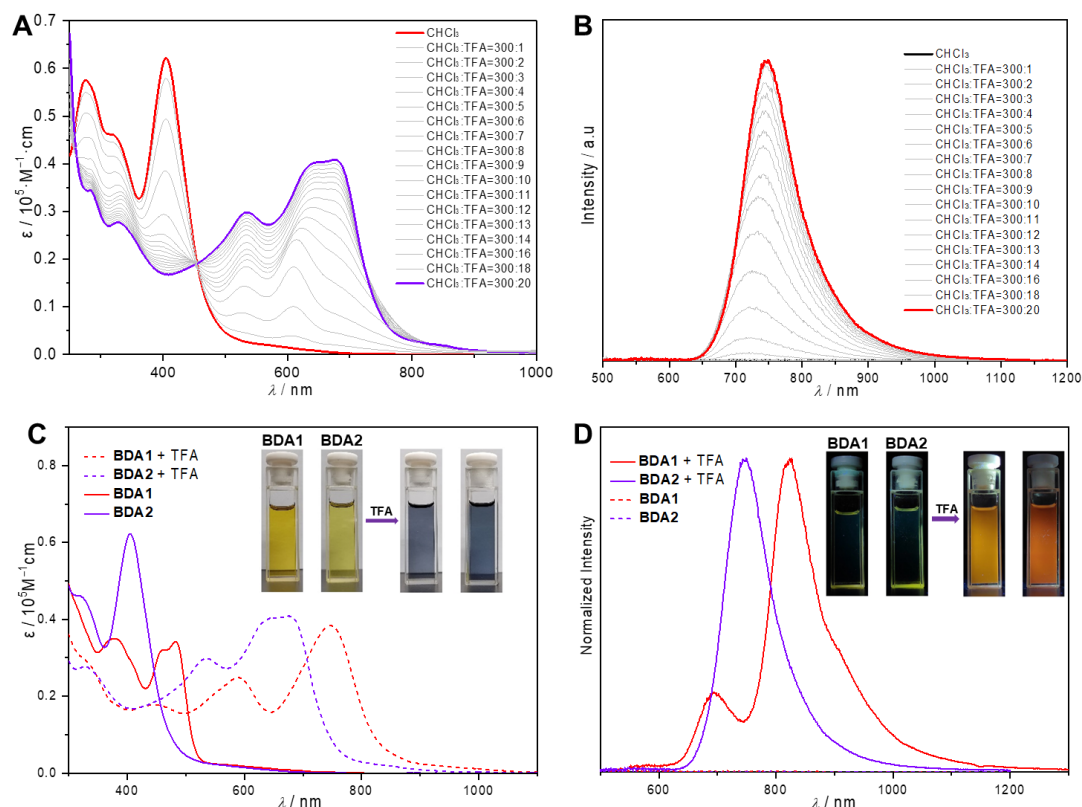
**Figure 3.5.** Packing superstructure of **BDA2** composed of racemic dimers. (A) A view along the crystallographic *b*-axis. (B) A view along the crystallographic *a*-axis. For the sake of clarity, these racemic dimers are highlighted in orange and cyan colors, while hydrogen atoms and solvent molecules are omitted

### 3.3.3 酸致变色与发光现象研究

为研究 **BDA1** 和 **BDA2** 的光化学性质，我们测试了这两种化合物的紫外吸收，所有溶液均在室温条件下的氯仿溶液（3 mL）中测量。**BDA1** 的紫外吸收在上一章已经讨论过，这里重点描述 **BDA2** 在酸性条件下的变化，并进行二者的比较。在 **BDA2** 的紫外吸收图中，405 nm 处有最大吸收峰，吸收在 650 nm 附近趋近于 0，对应了单体  $S_0 \rightarrow S_1$  特征吸收峰，表明 **BDA2** 较低的光化学能隙 ( $E_g^{Opt}$ )。通过计算得 **BDA2** 的  $E_g^{Opt}$  为 1.89 eV。随后我们在 **BDA2** 氯仿溶液中加入少量的三氟乙酸 (TFA)，研究其被酸化后的吸收变化。在加入 10  $\mu$ L TFA 并摇晃 1 分钟后，检测紫外吸收，发现 **BDA2** 在长波长区出现两个新的吸收峰，随着加入酸的量逐渐增多，新出现的两个吸收峰逐渐红移并伴随着吸收增强的现象，当加入 TFA 的量达到 200  $\mu$ L 时，紫外吸收不再变化 (Figure 3.6A)，说明该分子在酸性条件下的反应达了稳态，溶液的颜色从黄色变成墨绿色。当 **BDA2** 达到酸稳态时，可见光区最大吸收峰在 680 nm 处，且直到 1020 nm 仍有微弱的紫外吸收，酸化后的  $E_g^{Opt}$  仅为 1.27 eV。此外，我们还考察了溶液状态下 TFA 对 **BDA2** 荧光发射的影响。我们选取等吸收点 (457 nm) 为激发波长。在中性状态下时，**DBA** 溶液几乎不发出荧光，当体系逐渐加入 TFA 后，溶液在 700 nm 后开始在近红外区有荧光发射，随着 TFA 量的增加，荧光逐渐增强且红移，当氯仿和三氟乙酸的溶液比例为 15 / 1 时达到稳态，此时可以检测到一个 749 nm 的荧光发射峰，其荧光在肉眼观察下呈橘黄色 (Figure 3.6B)。

将 **BDA1** 和 **BDA2** 进行比较总结，两者在中性溶液下颜色均为黄色，**BDA1** 和 **BDA2** 最大吸收峰的位置有明显的区别，分别为 483 nm 和 405 nm，这使得 **BDA1** 的溶液颜色明显偏深，**BDA1** 比 **BDA2** 光化学能稍低，加酸后荧光的最大发射峰也比 **BDA2** 更加红移 (Figure 3.6C 和 3.6D)。

我们总结了 **BDA1** 和 **BDA2** 的光化学性质 (Table 3.1)。它们在中性条件下显示出非常弱的荧光强度和量子产率 ( $\Phi$ )，当两者被质子化后， $\Phi$  值都有明显增强，分别为 2.99% 和 4.85%，且加入酸后的斯托克斯位移都在 70 nm 左右。



**Figure 3.6.** (A) Variation of UV-vis absorption spectra of **BDA2** upon protonation with TFA. (B) Variation of Fluorescence spectra of **BDA2** upon protonation with TFA in. The excitation wavelength ( $\lambda_{ex}$ ) is 457 nm. (C) UV-vis spectra of **BDA1** and **BDA2** in  $\text{CHCl}_3$  in the neutral state (solid line) and after protonation by TFA (dash line). Inset: photographs in the neutral state (left) and upon addition of TFA (right). (D) Fluorescence spectra of **BDA1** and **BDA2** in  $\text{CHCl}_3$  in the neutral state (dash line) and after protonation by TFA (solid line). Inset: photographs in the neutral state (left) and upon addition of TFA (right) upon 365 nm UV light irradiation

**Table 3.1.** Summary of Photophysical Characterization

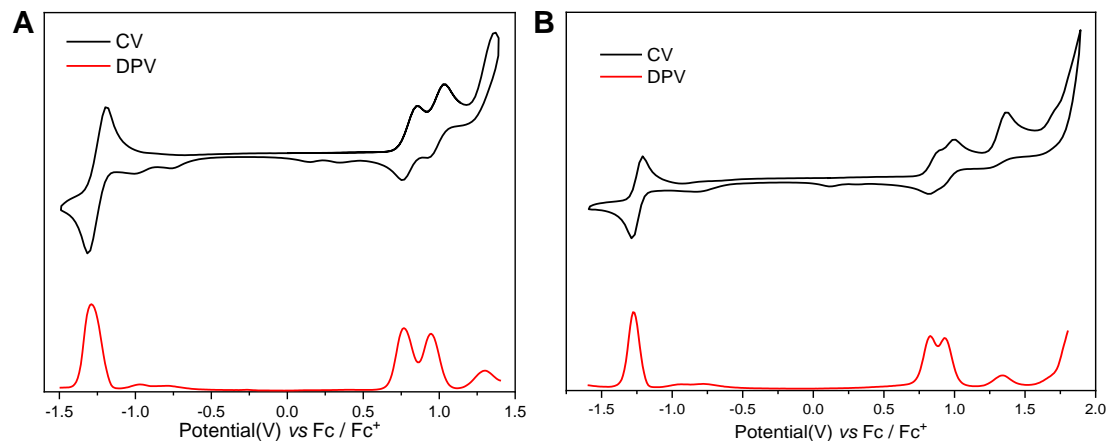
Compound	$\lambda_{abs} / \text{nm}^{[a]}$	$\lambda_{em} / \text{nm}^{[b]}$	$E_g^{Opt} / \text{nm}^{[c]}$	$SS / \text{nm}^{[d]}$	$T / \text{ns}^{[e]}$	$\Phi / \%^{[f]}$
<b>BDA1</b>	483	—	1.75	—	—	0.53
<b>BDA1 + TFA</b>	750	823	1.15	73	1.59	2.99
<b>BDA2</b>	405	—	1.89	—	—	0.24
<b>BDA2 + TFA</b>	680	749	1.27	69	3.70	4.85

[a] Absorption maximum at the longest wavelength. [b] Emission maximum. The excitation wavelengths ( $\lambda_{ex}$ ) are 500 nm and 457 nm for **BDA1** and **BDA2**, respectively. [c] Calculated optical energy gap. [d] Stokes shift. [e] Maximum emission fluorescence lifetime. [f] Fluorescence quantum yield

### 3.3.4 电化学性质

**BDA1** 的电化学性质在第二章已有讨论，这里不再赘述。**BDA2** 的电化学性质同样在干燥的二氯甲烷溶液中测试，循环伏安 (CV) 图中显示出可逆的氧化电位，差分脉冲伏安法 (DPV) 显示其氧化峰的半波电位 ( $E_{1/2}^{\text{ox}}$ ) 均为 0.78 V，但其还原电位不可逆，还原峰的半波电位  $E_{1/2}^{\text{red}}$  为 -1.45 和 -1.66 V。随后我们通过起始电位计算出 **BDA2** 电化学能隙  $E_g^{\text{EC}}$  为 2.11 eV (Figure 3.7B)。

电化学比较发现，**BDA1** 和 **BDA2** 的第一氧化峰的起始电位几乎相同，因此 **BDA1** 和 **BDA2** 的电化学 HOMO ( $\text{HOMO}^{\text{EC}}$ ) 能级几乎一样，分别为 5.57 和 5.54 eV，**BDA1** 和 **BDA2** 相近的两个氧化峰表明分子的 HOMO 和 HOMO-1 轨道简并，能量接近。但 **BDA1** 和 **BDA2** 的电化学 LUMO 轨道 ( $\text{LUMO}^{\text{EC}}$ ) 有所差异，分别为 3.70 和 3.43 eV。DPV 数据显示 **BDA2** 的还原半波电位分别为 -1.45 和 -1.66 V，而 **BDA1** 的还原峰只有一个，表明 **BDA2** 的 LUMO 和 LUMO+1 能级差比 **BDA1** 小，这说明 **BDA1** 和 **BDA2** 的构型不同显著影响了它们的 LUMO 轨道，但对 HOMO 能级的影响较小 (Table 3.2)。



**Figure 3.7.** Cyclic voltammograms (CVs) and differential pulse voltametric (DPV) curves of (A) **BDA1** and (B) **BDA2** measured in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  (0.1 M) as the supporting electrolyte at room temperature. The scan speed was 50 mV / s, and  $\text{Fc} / \text{Fc}^+$  was used as internal reference

**Table 3.2.** Summary of Electrochemical Characterization

Compound	$E_{1/2}^{\text{ox[a]}}$	$E_{1/2}^{\text{red[a]}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{ox[b]}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{red[b]}}$	$\text{HOMO}^{\text{EC[c]}}$	$\text{LUMO}^{\text{EC[c]}}$	$E_g^{\text{EC[c]}}$
	V	V	V	V	eV	eV	eV
<b>BDA1</b>	0.99	-1.22	0.77	-1.10	-5.57	-3.70	1.87
	0.82						
<b>BDA2</b>	0.95	-1.45	0.74	-1.37	-5.54	-3.43	2.11
	0.78						

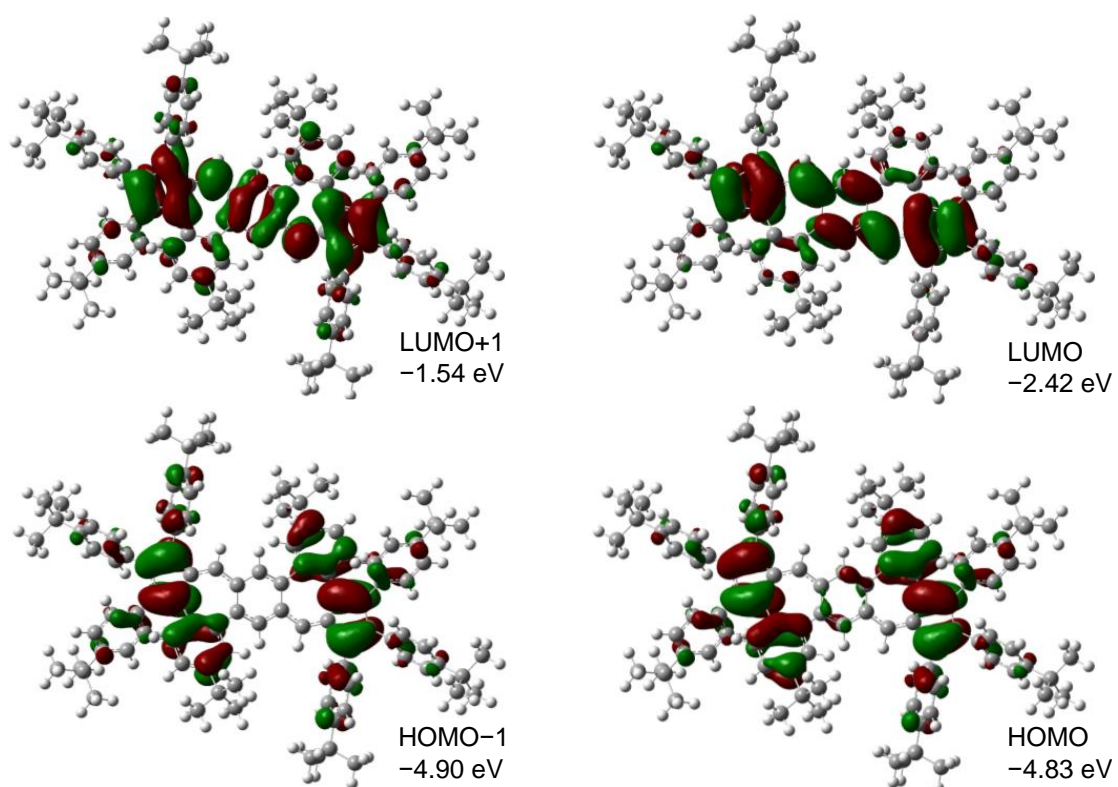
[a]  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  and  $E_{1/2}^{\text{red}}$  are half-wave potentials for oxidation and reduction waves with  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  as reference. [b]  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  and  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  are onset potentials of oxidative and reductive wave, respectively. [c]  $E_g^{\text{EC}}$  denotes electrochemical energy calculated according to equations:  $\text{HOMO}^{\text{EC}} = -(4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}})$ ,  $\text{LUMO}^{\text{EC}} = -(4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{red}})$

### 3.3.5 理论计算

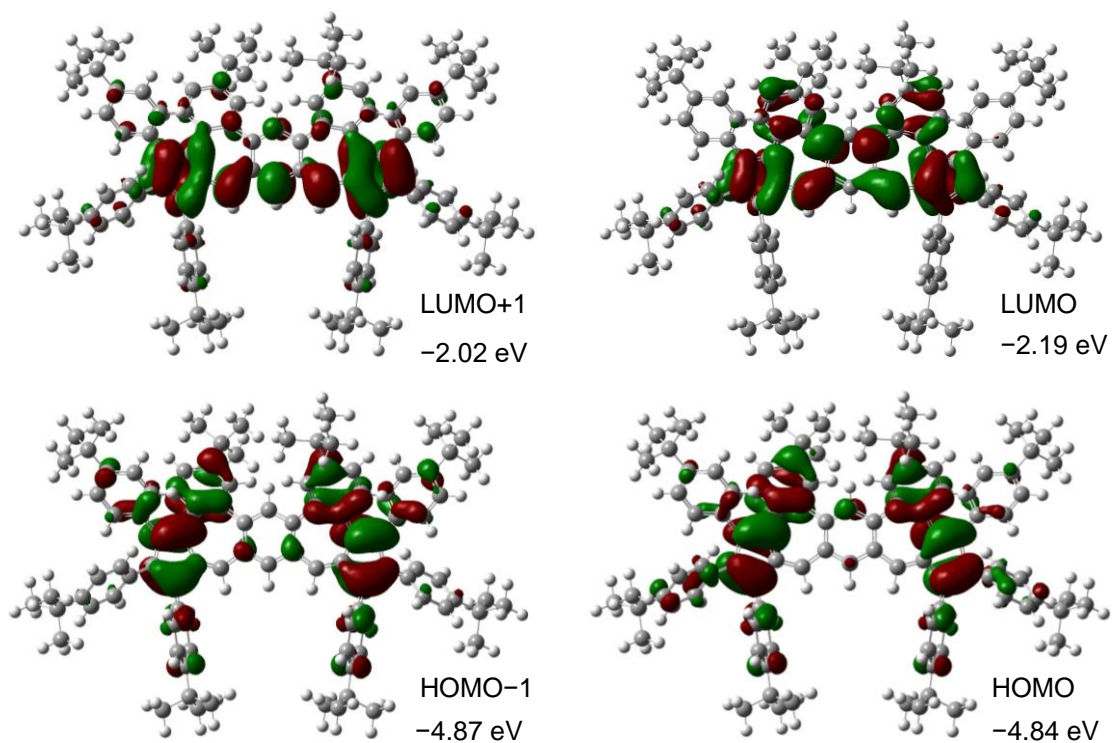
我们在 B3LYP/6-31G(d)条件下计算了 **BDA1** 和 **BDA2** 的最低能量结构。计算得到的分子结构与单晶结构类似，为 S 型结构。通过结构优化计算得到 HOMO–LUMO 能级图，其中 **BDA2** 的 HOMO 轨道主要分布在五元环及临近的苯环上，表明 **BDA2** 的五元环具有明显的富电性，而 **BDA2** 的 LUMO 轨道主要离域在分子直线 5–7–6 环上。**BDA2** 的 HOMO–LUMO 差 ( $E_g^{\text{Cal}}$ ) 为 2.65 eV，比吸收光谱 (1.89 eV) 和循环伏安 (2.11 eV) 所得数据稍高 (Figure 3.9)。

同样，**BDA1** 和 **BDA2** 的 HOMO 和 LUMO 轨道有相似分布 (Figure 3.8)，HOMO 都集中在两侧五元环并苯上，LUMO 则分布在中间的两个萘和其稠合的苯环上，通过静电势图中也可以观察到 **BDA1** 和 **BDA2** 富电子区域均集中在萘的五元环和其稠合的苯环上，且 LUMO 主要集中在萘结构上 (Figure 3.10)。**BDA1** 和 **BDA2** 的 HOMO 和 LUMO 能级差分别为 2.41 和 2.65 eV，吸收光谱得到的  $E_g^{\text{OPT}}$  分别为 1.75 和 1.89 eV，循环伏安计算的  $E_g^{\text{EC}}$  分别为 1.87 和 2.11 eV，趋势都非常相似。此外，**BDA1** 和 **BDA2** 的 HOMO 和 HOMO–1 能级差分别为 0.07 和 0.03 eV，这表明在 **BDA1** 和 **BDA2** 分子中 HOMO 和 HOMO–1 分子轨道有简并的趋势，也对应了电化学测试中 **BDA1** 和 **BDA2** 两个接近的氧化峰。同时，**BDA1** 和 **BDA2** 的 LUMO 和 LUMO+1 能级差分别为 0.88 和 0.17 eV，这也与电化学数据很好得匹配。

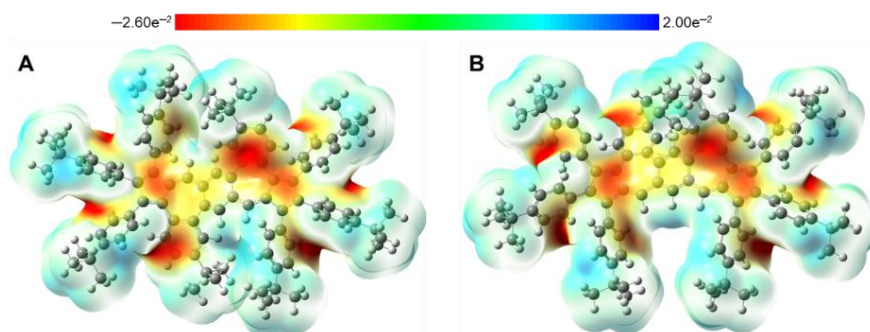




**Figure 3.8.** FMOs of **BDA1**, which were calculated using the optimized geometry. The HOMO–LUMO gap was calculated to be 2.41 eV (isovalue: 0.02)

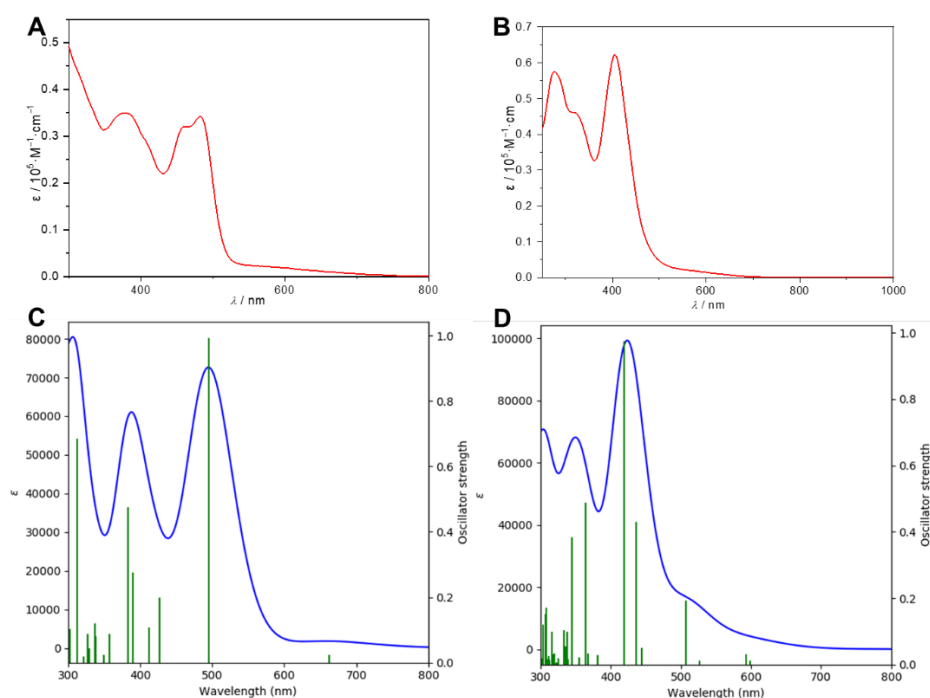


**Figure 3.9.** FMOs of **BDA2**, which were calculated using the optimized geometry. The HOMO–LUMO gap was calculated to be 2.65 eV (isovalue: 0.02)



**Figure 3.10.** DFT calculations of electrostatic potential (ESP) map of (A) **BDA1** and (B) **BDA2** at the B3LYP/6-31G(d) level

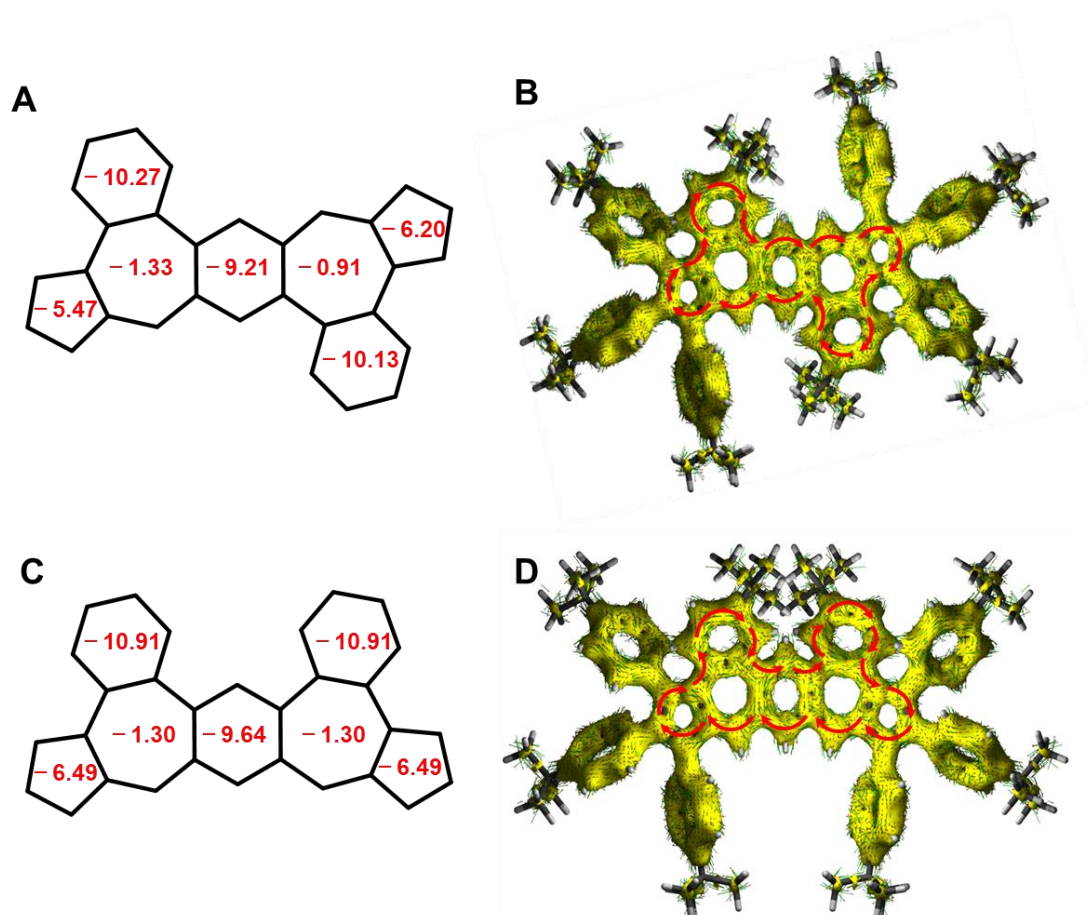
我们使用 TD-DFT 来计算 **BDA1** 和 **BDA2** 的吸收光谱，计算得到的紫外吸收与测试结果匹配 (Figure 3.11)。在 TD-DFT 计算的 **BDA1** 吸收光图中，除了观察到振子强度非常弱的  $S_0 \rightarrow S_1$  的吸收峰，还观察到在 495 nm 处振子强度非常强的  $HOMO \rightarrow LUMO+1$  的轨道跃迁形式，这可归结为  $S_0 \rightarrow S_2$  吸收，对应于测试中观察到 461 nm 和 483 nm 两个吸收峰。在 **BDA2** 的吸收光谱中，500 nm 以上较弱的吸收峰对应了 TD-DFT 计算中 599 nm 处  $S_0 \rightarrow S_1$  的吸收峰，主要由  $HOMO \rightarrow LUMO$  轨道跃迁贡献，振子强度较低，只有 0.0115。**BDA2** 紫外吸收中最大吸收峰在 405 nm，这主要归结  $HOMO-3 \rightarrow LUMO$  轨道跃迁，其振子强度达到 0.9749。这也解释为何 **BDA1** 和 **BDA2** 在吸收光谱图中不同的原因。



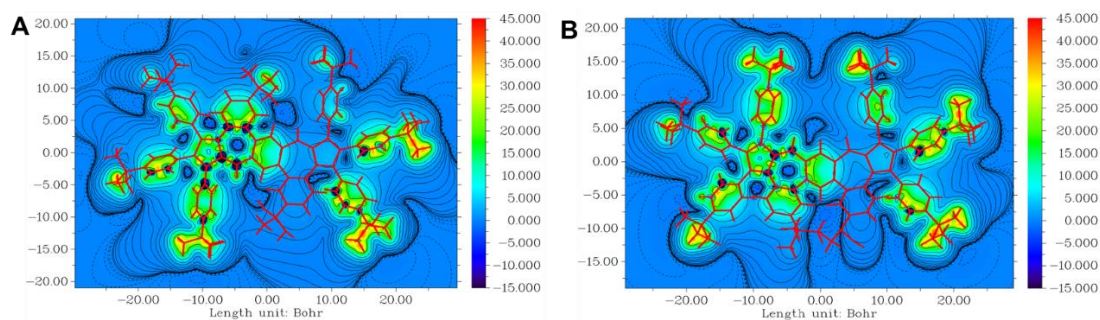
**Figure 3.11.** UV-vis absorption spectra of (A) **BDA1** and (B) **BDA2** in  $CHCl_3$  at 25 °C. Calculated UV-vis absorption spectrum of compound (A) **BDA1** and (B) **BDA2** based on TD-DFT at the B3LYP/6-31G(d) level

### 3.3.6 芳香性讨论

**BDA1** 和 **BDA2** 苯环上的 NICS(1)值均较大, 这表明苯环都显示了很好的芳香性。**BDA1** 和 **BDA2** 七元环 NICS(1)值几乎趋近于 0, 显示出很弱的芳香性, 五元环 NICS(1)值明显高于七元环, 显示出很好的芳香性, 但低于苯环 (Figure 3.12A 和 3.12C)。从 ACID 图中可以看出, 虽然七元环无法形成一个顺时针的环流, 但是在这两个分子中间的稠环骨架中有一个明显的环流存在 (图中用红色箭头标注), 这表明 **BDA1** 和 **BDA2** 都显示了全局芳香性的性质 (Figure 3.12B 和 3.12D)。从 ICSS(1)<sub>zz</sub> 图中可以看出七元环中心为蓝色, 表明七元环的芳香性比较弱, 五元环区域呈橘色, 说明五元环表现出了芳香性, 但其强度比周边苯环稍弱。以上所有的芳香性数据都证明 **BDA1** 和 **BDA2** 具有相似的芳香性特征 (Figure 3.13)。



**Figure 3.12.** NICS(1) value of (A) **BDA1** and (C) **BDA2** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level. ACID Plots of (B) **BDA1** and (D) **BDA2** The direction of the ring current was shown by red arrows (isovalue: 0.05)



**Figure 3.13.** Isotropic chemical shielding surface at 1 Å of the Z-axis (ICSS(1)<sub>zz</sub>) for (A) BDA1 and (B) BDA2. The orange region shows aromaticity

### 3.4 本章小结

综上所述，我们采用上一章提出的方法设计并成功合成了 **BDA1** 和 **BDA2**。这两种化合物中间的两个萘并苯结构是并五苯的异构体，其微弱的结构变化导致它们的紫外吸收不同，以及在酸响应下表现出不同的化学现象。此外，**BDA1** 在 TFA 的作用下可发射出 823 nm 的近红外荧光。电化学和计算证明 **BDA1** 和 **BDA2** 的 HOMO 和 HOMO-1 轨道简并，且 **BDA2** 的 HOMO-LUMO 差大于 **BDA1**，这表明 **BDA2** 相对较好的化学稳定性。**BDA1** 和 **BDA2** 的芳香性特征相同，且在 ACID 中均可观察到全局芳香性的存在。本章通过合成并五苯的含萘异构体，研究它们的理化性质并比较其芳香性和稳定性，并为设计更多在空气中稳定的非苯类 PAHs 提供了实验和理论基础。

### 3.5 附录

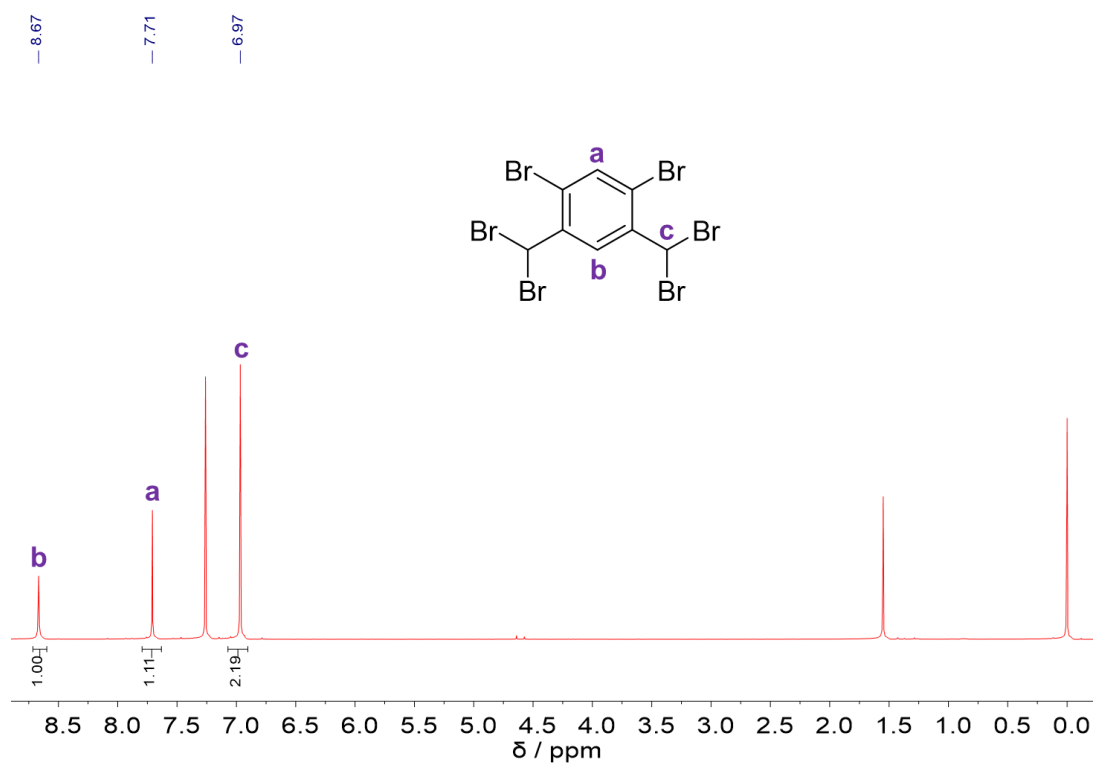


Figure 3.14.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 3-1

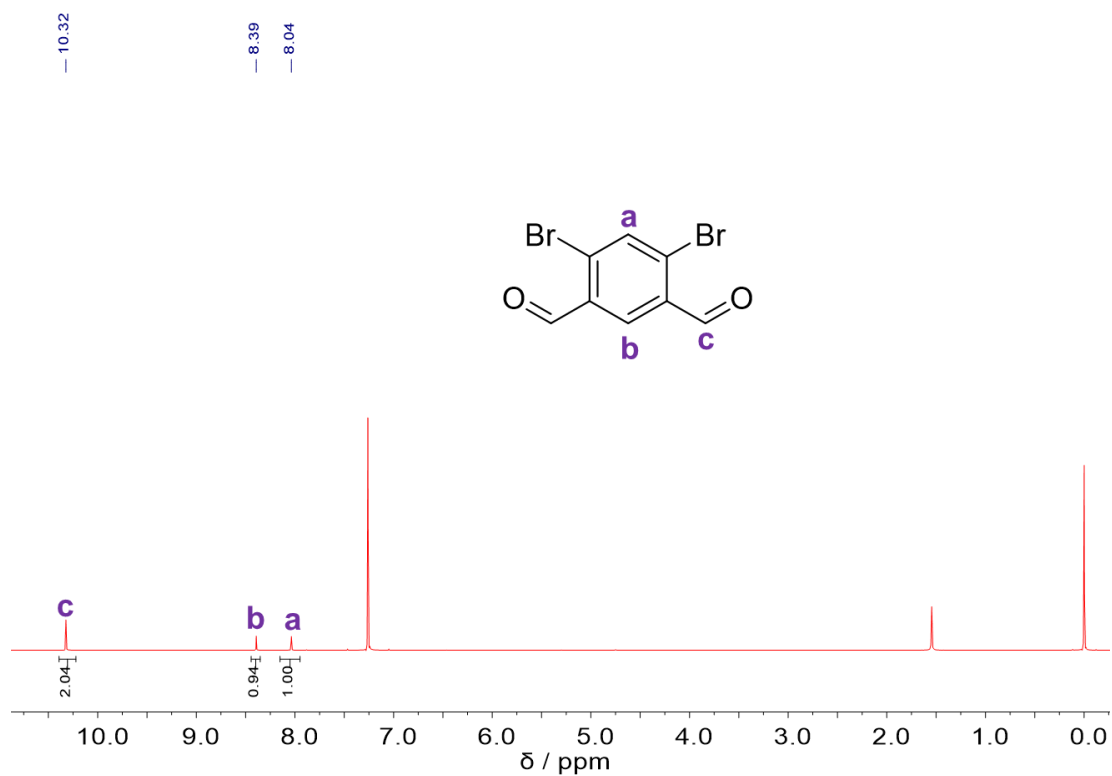


Figure 3.15.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 3-2

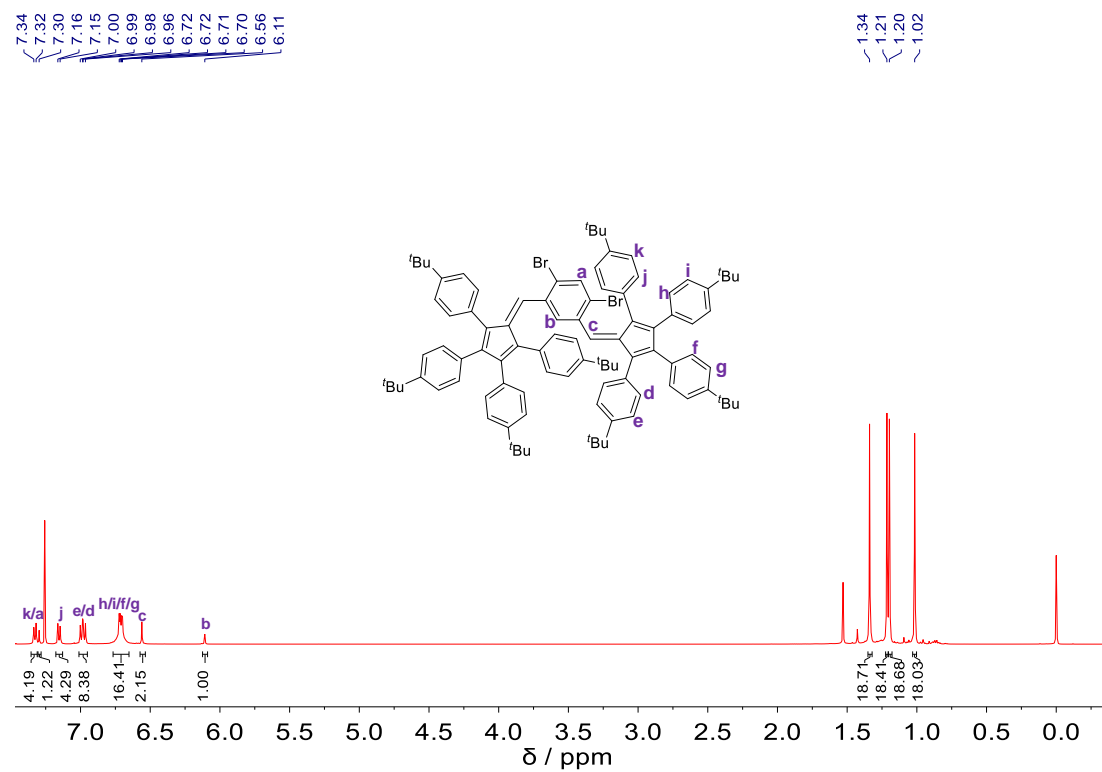


Figure 3.16.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 3-3

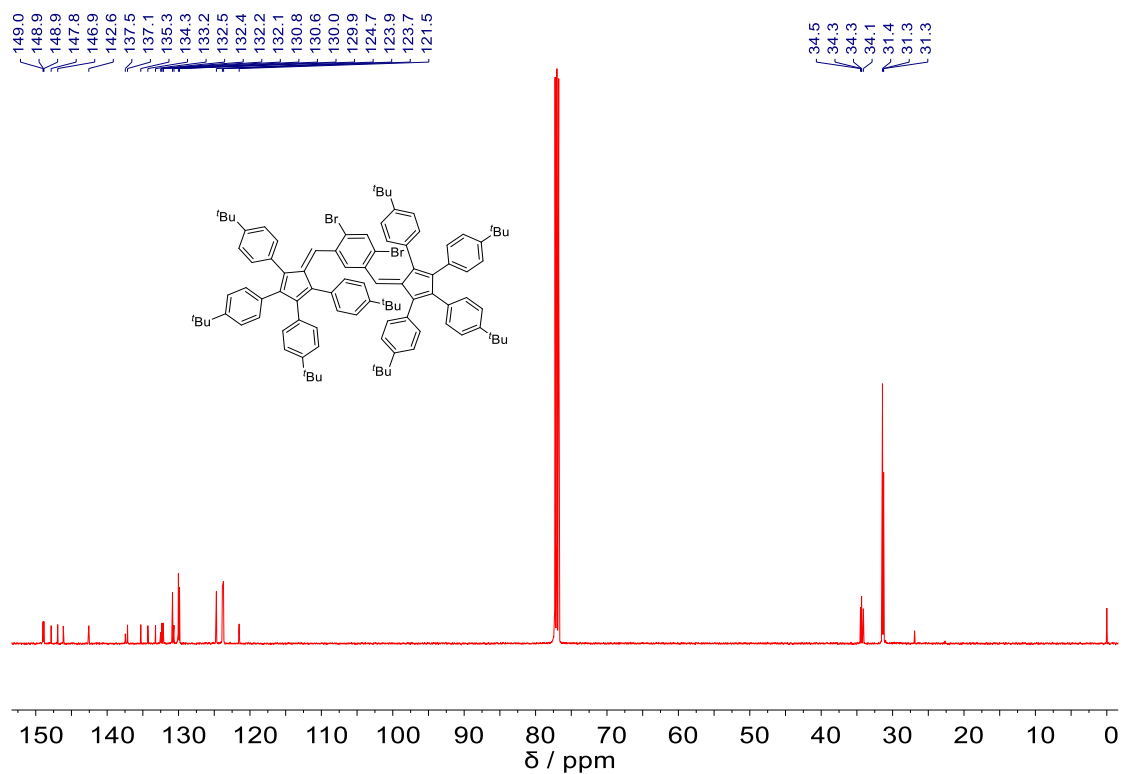
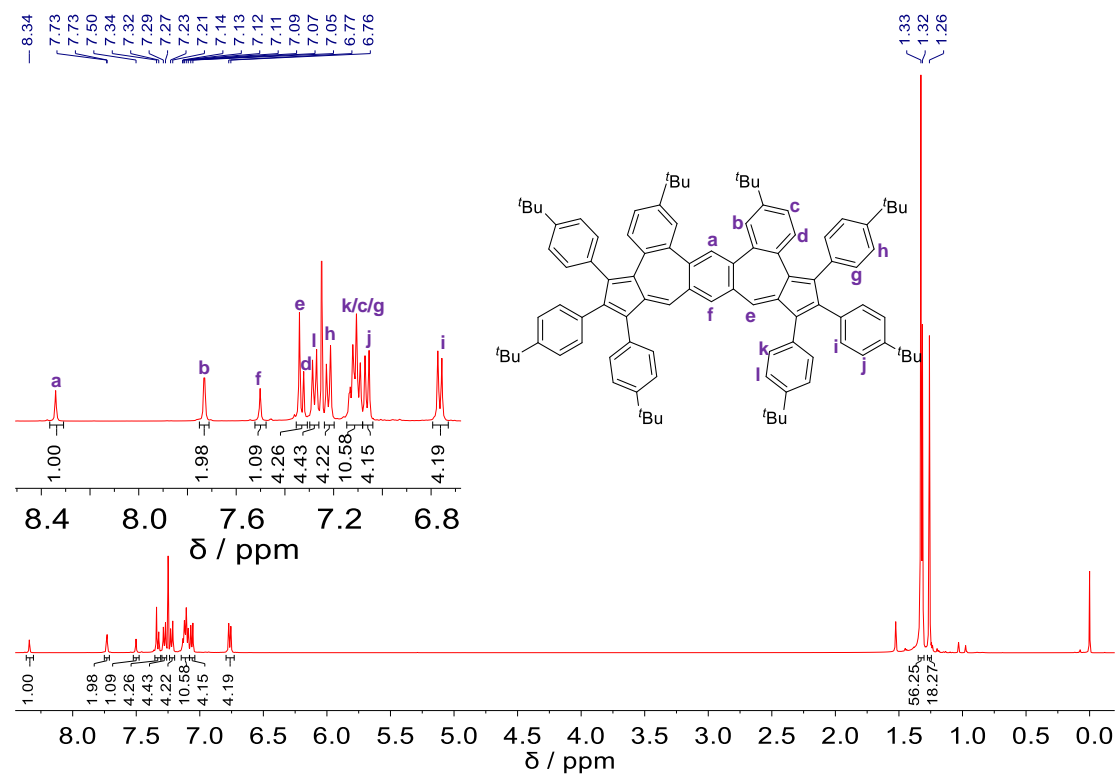
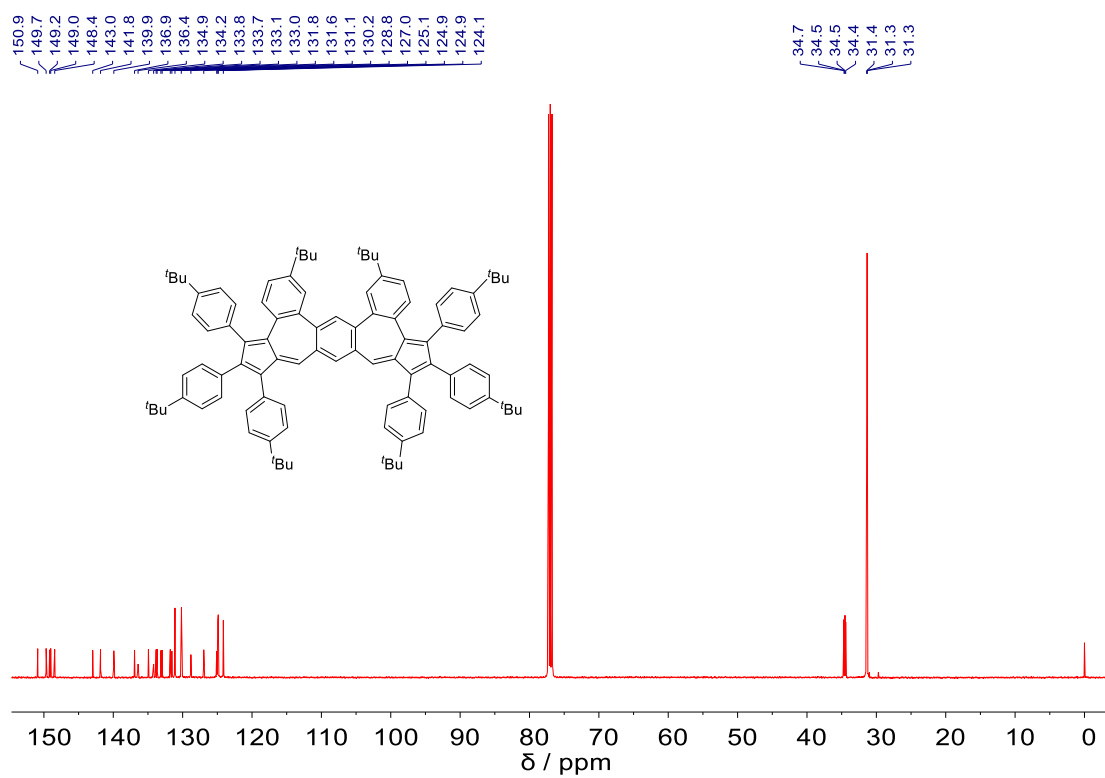


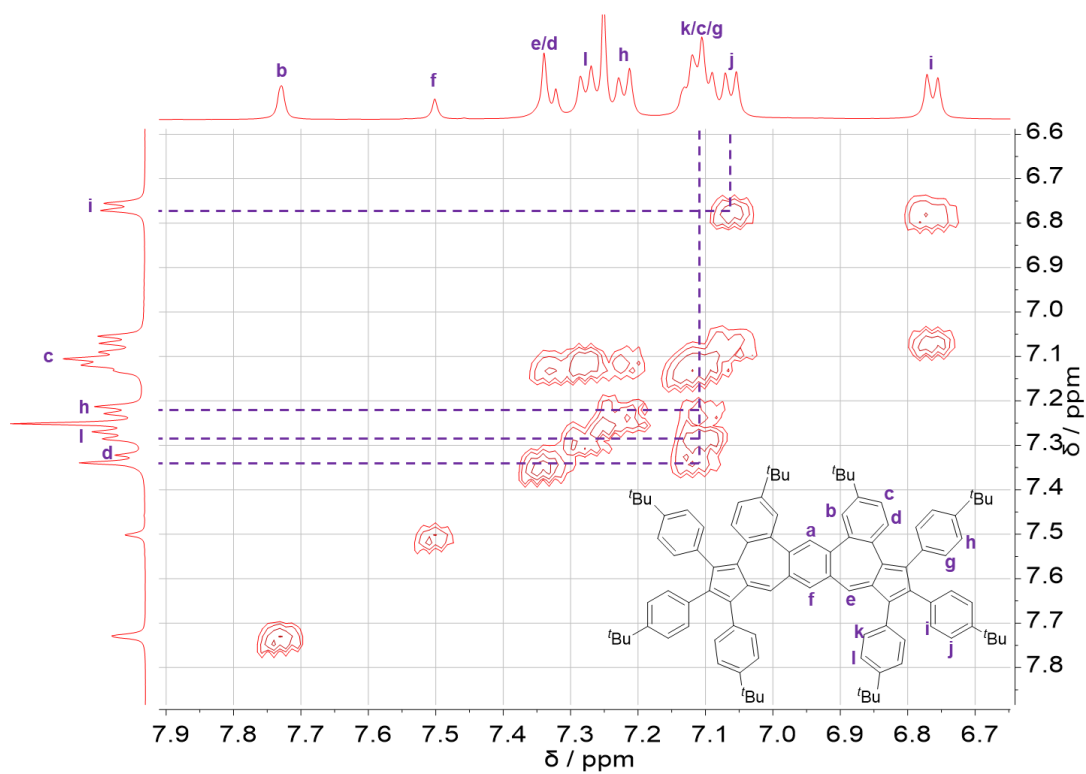
Figure 3.17.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 3-3



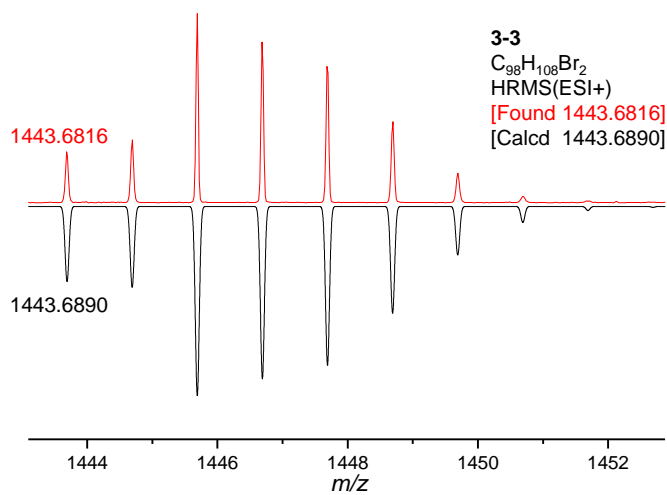
**Figure 3.18.**  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **BDA2**



**Figure 3.19.**  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **BDA2**

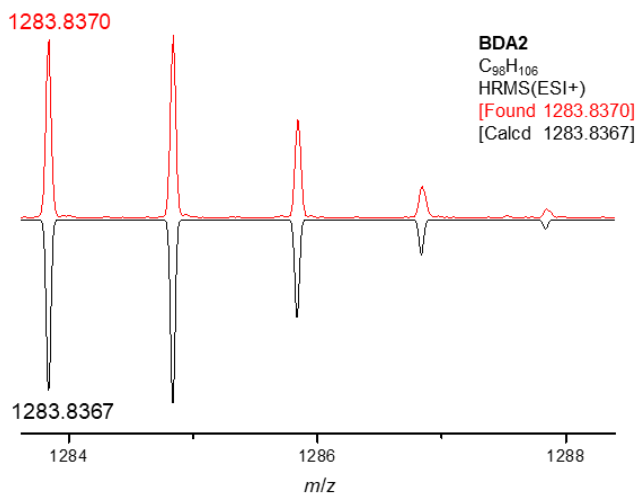


**Figure 3.20.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **BDA2**



**Figure 3.21.** HRMS Spectrum of compound **3-3**





**Figure 3.22** HRMS Spectrum of compound **BDA2**

**Table 3.3.** Summary of the TD-DFT calculation results of **BDA2**

Wavelength (nm)	Osc. Strength(f)	Major contributions
<b>598.6972</b>	<b>0.0115</b>	<b>H-1→L+1 (15%), HOMO→LUMO (83%)</b>
<b>593.5950</b>	0.0315	H-1→LUMO (85%), HOMO→L+1 (13%)
<b>526.7182</b>	0.0113	H-1→LUMO (13%), HOMO→L+1 (82%)
<b>507.6326</b>	<b>0.193</b>	<b>H-1→L+1 (83%), HOMO→LUMO (15%)</b>
<b>444.1012</b>	0.0503	H-2→LUMO (91%)
<b>436.1034</b>	0.4288	H-2→L+1 (84%)
<b>418.6674</b>	0.9749	H-3→LUMO (88%)
<b>381.3255</b>	0.0284	H-3→L+1 (85%)
<b>367.3388</b>	0.0325	H-4→LUMO (74%)
<b>364.7023</b>	0.4875	H-5→LUMO (84%)

**Table 3.4.** Crystal data and structure refinement of **BDA2**

Parameter	<b>BDA2</b>
Empirical formula	$C_{98}H_{106} \cdot C_2H_2Cl_4$
Molecular weight	1451.66
$T / K$	100.00
Crystal system	triclinic
Space group	$P-1$
$a / \text{\AA}$	17.1130(15)
$b / \text{\AA}$	18.2901(16)
$c / \text{\AA}$	18.4162(13)
$\alpha / ^\circ$	68.142(2)
$\beta / ^\circ$	80.228(2)
$\gamma / ^\circ$	72.428(2)
$V / \text{\AA}^3$	5089.5(7)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}} / \text{mg mm}^{-3}$	0.947
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.154
$F(000)$	1388.0
Crystal size / $\text{mm}^3$	$0.31 \times 0.22 \times 0.16$
$2\theta$ range for data collection / $^\circ$	3.96 to 50.258
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21$ $-23 \leq k \leq 23$ $-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	148171
Independent reflections	22439 [ $R_{\text{int}} = 0.0722$ ]
Data / restraints / parameters	22439/ 12 /972
Goodness-of-fit on $F^2$	1.064
Final $R$ indexes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0796$ $wR_2 = 0.2179$
Final $R$ indexes [all data]	$R_1 = 0.1220$ $wR_2 = 0.2503$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.76 / $-0.96$
CCDC No	2163556

### 3.6 参考文献

- [1] Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Reddy, A. R.; Fridman-Marueli, G.; Sheberla, D.; Bendikov, M. Products and Mechanism of Acene Dimerization. A Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10803–10816.
- [2] Zeng, W.; Wu, J. Open-Shell Graphene Fragments. *Chem* **2021**, *7*, 358–386.
- [3] Anthony, J. E. Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [4] Anthony, J. E. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [5] Tykwinski, R. R. Synthesis of Unsymmetrical Derivatives of Pentacene for Materials Applications. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2056–2069.
- [6] Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066–1096.
- [7] Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. Tetrathiafulvalenes, Oligoacenenenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4946.
- [8] Bheemireddy, S. R.; Ubaldo, P. C.; Rose, P. W.; Finke, A. D.; Zhuang, J.; Wang, L.; Plunkett, K. N. Stabilizing Pentacene By Cyclopentannulation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15762–15766.
- [9] Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.
- [10] Caruso Jr., A.; Siegler, M. A.; Tovar, J. D. Synthesis of Functionalizable Boron-Containing  $\pi$ -Electron Materials that Incorporate Formally Aromatic Fused Borepin Rings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4213–4217.
- [11] Liang, Z.; Tang, Q.; Xu, J.; Miao, Q. Soluble and Stable N-Heteropentacenes with High Field-Effect Mobility. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535–1539.

- [12] Bunz, U. H. F.; Engelhart, J. U.; Lindner, B. D.; Schaffroth, M. Large N-Heteroacenes: New Tricks for Very Old Dogs? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810–3821.
- [13] Shi, X.; Kueh, W.; Zheng, B.; Huang, K.-W.; Chi, C. Dipolar Quinoidal Acene Analogues as Stable Isoelectronic Structures of Pentacene and Nonacene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14412–14416.
- [14] Ye, Q.; Chang, J.; Shi, X.; Dai, G.; Zhang, W.; Huang, K.-W.; Chi, C. Stable 7,14-Disubstituted-5,12-Dithiapentacenes with Quinoidal Conjugation. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3966–3969.
- [15] Yang, X.; Liu, D.; Miao, Q. Heptagon-Embedded Pentacene: Synthesis, Structures, and Thin-Film Transistors of Dibenzod[*d,d'*]benzo[1,2-*a*:4,5-*a'*]dicycloheptenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6786–6790.
- [16] Chase, D. T.; Fix, A. G.; Kang, S. J.; Rose, B. D.; Weber, C. D.; Zhong, Y.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Nuckolls, C.; Haley, M. M. 6,12-Diaryllinden[1,2-*b*]fluorenes: Syntheses, Photophysics, and Ambipolar OFETs. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10349–10352.
- [17] Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20- $\pi$ -Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076–6079.
- [18] Yang, X.; Shi, X.; Aratani, N.; Gonçalves, T. P.; Huang, K.-W.; Yamada, H.; Chi, C.; Miao, Q. Benzo[4,5]cyclohepta[1,2-*b*]fluorene: an isomeric motif for pentacene containing linearly fused five-, six- and seven-membered rings. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6176–6181.
- [19] Xin, H.; Gao, X. Application of Azulene in Constructing Organic Optoelectronic Materials: New Tricks for an Old Dog. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945–956.
- [20] Konishi, A.; Yasuda, M. Breathing New Life into Nonalternant Hydrocarbon Chemistry: Syntheses and Properties of Polycyclic Hydrocarbons Containing Azulene, Pentalene, and Heptalene Frameworks. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 195–212.

- [21] Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. Azulene-Fused Linear Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Small Bandgap, High Stability, and Reversible Stimuli Responsiveness. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585–5588.
- [22] Geuenich, D.; Hess, K.; Kohler, F.; Herges, R. Anisotropy of the induced current density (ACID), a general method to quantify and visualize electronic delocalization. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.

## 第四章 一步构建含有三个萘结构的稠环芳烃及其性质研究

### 4.1 引言

近几十年来, PAHs 在化学、物理和材料科学领域的应用得到了广泛的研究<sup>[1-4]</sup>。随着合成方法、计算技术、表面合成和观察手段的进步, 非交替烃的化学性质研究迎来了复兴。非交替 PAHs 具有一些独特的电子结构和性质, 比如相对于交替 PAHs 有较窄的 HOMO-LUMO 能隙, 使非交替 PAHs 可具有开壳的电子性质<sup>[5-6]</sup>, 使其具有成为光电功能材料的潜力<sup>[7-8]</sup>。

萘作为一种典型的非苯类 PAHs, 其衍生物在自然界中稳定存在, 并且萘也是石墨烯的一种缺陷形式<sup>[9]</sup>。由于其独特的性质, 萘已被广泛应用于  $\pi$  扩展共轭分子<sup>[10-12]</sup>, 聚合物<sup>[13]</sup>以及石墨烯纳米带<sup>[14-15]</sup>的构建, 这些含萘的材料在有机光电和能源技术方面显示出巨大的潜力<sup>[16]</sup>。

目前萘化学发展的限制主要在于合成方法, 虽然用表面化学的方法可以精准合成多个含萘结构的 PAHs<sup>[17-18]</sup>, 但通过溶液相有机的方法精准合成萘的 PAHs 的例子不算多见<sup>[19]</sup>, 能直接引入多个萘在稠环芳烃中的例子更是很少<sup>[20-21]</sup>。例如, Mastalerz 课题组<sup>[22]</sup>报道了利用 Scholl 反应合成了嵌入在扭曲稠环芳烃中的两个萘单元。Zhang 课题组<sup>[21]</sup>合成了一种具有反 Kasha 发射和高空穴迁移率的含有两个 5-7 环的非苯类 PAHs。Yasuda 课题组<sup>[23]</sup>通过傅克反应设计合成了一系列具有开壳及反芳香性质的平面型含萘结构。

三聚茛 (truxene) 是一个三叉平面型结构 (Figure 4.1), 可通过茛酮的 aldol 脱水缩合获得<sup>[24-25]</sup>。三聚茛含有三个茛结构, 作为合成二维材料的重要中间体, 通过修饰其苯环或者五元环, 可得到不同结构的 PAHs, 比如 Mastalerz 课题组最近报道的一种弯曲型含有八元环的手性的 PAHs<sup>[26]</sup>。

在本章中, 我们以叔丁基三聚茛为模板分子, 通过在苯环上高效引入硼酸酯, 再通过两步串联方法一锅得到含有三个萘的非苯环 PAH BTA。从 BTA 的单晶我们观察到该分子具有螺旋手性。BTA 在溶液中发出明亮的荧光, 光谱显示大的斯托克斯位移, 表明具有良好的化学稳定性。最后我们还使用  $\text{NO}\cdot\text{BF}_4$  对 BTA 进行氧化, 得到了三硝基产物 BTA- $\text{NO}_2$ 。

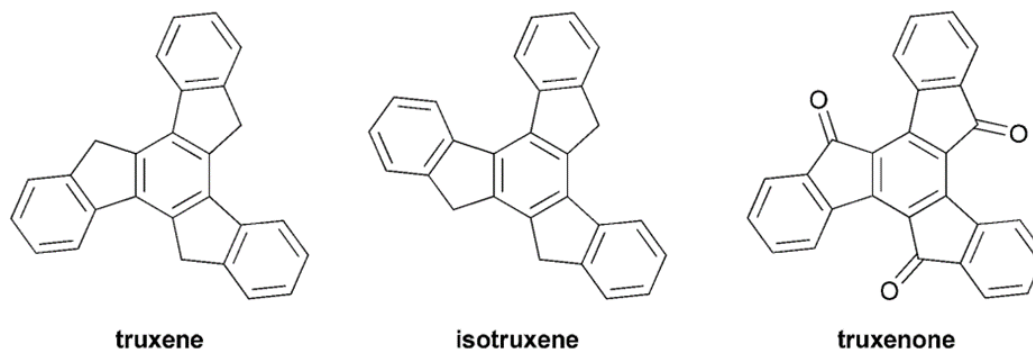


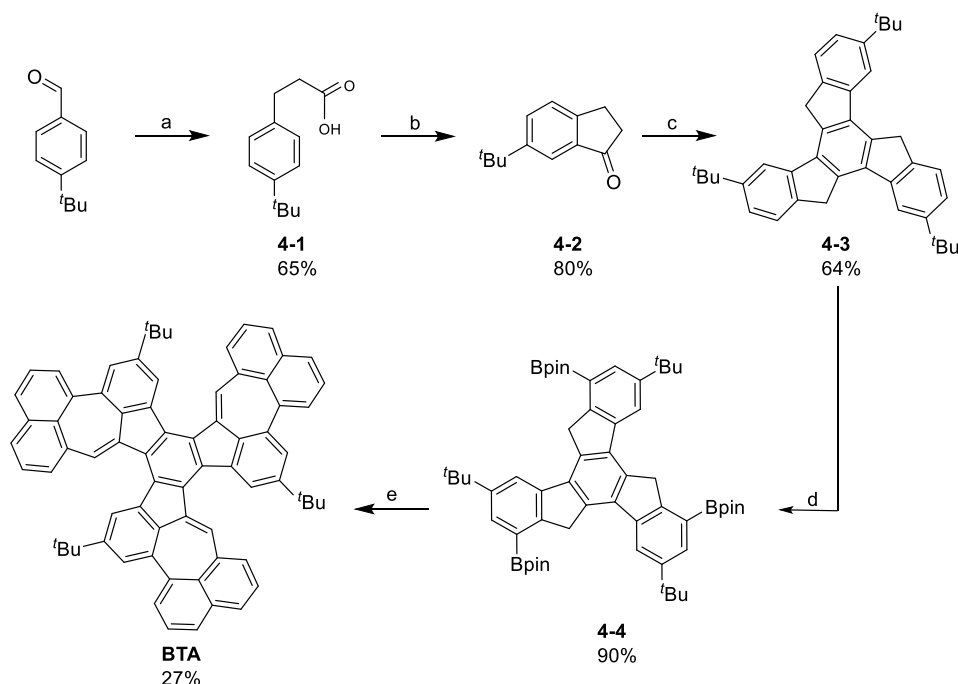
Figure 4.1. Truxene and its derivatives

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验试剂与仪器

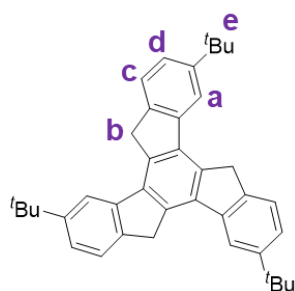
所有溶剂和试剂均为商品化购买，可直接使用。实验使用的无水溶剂按照文献除水干燥后保存或使用。目标化合物的后处理过程中，使用烟台黄海公司 300-400 目硅胶进行柱色谱检测；使用 Bruker AVANCE NEO 500 核磁共振仪测得氢谱、碳谱、ROESY 和 COESY 谱，测试用的氘代剂为氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ )，内标为四甲基硅烷 (TMS)，其中  $^1\text{H}$  NMR 谱用  $\text{CDCl}_3$  标准峰 7.26 ppm 及 TMS 标准峰 0.00 ppm 来定标， $^{13}\text{C}$  NMR 谱用  $\text{CDCl}_3$  标准峰 77.00 ppm 定标。分子量的测定使用基质辅助激光解析串联飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF-MS)，在正离子模式进行测试；紫外可见吸收测量使用常规石英比色皿在 Shimadzu (UV2700) 光谱仪上测量，狭缝宽度设置为 2 nm；用石英比色皿在 Edinburgh 荧光光谱仪 (F35) 测量了荧光发射；用石英比色皿在稳态瞬态荧光光谱仪 (+ 一体化荧光光谱仪 FS5) (FLS1000+FS5) 上测定了化合物荧光量子效率和荧光寿命；循环伏安 (CV) 和差分脉冲伏安法 (DPV) 测试使用的是 Zahner 电化学工作站。X 射线单晶测试数据是通过 X 单晶射线衍射仪 (Bruker D8 Venture diffractometer with PHOTON III detector) 收集。

## 4.2.2 化合物的合成



**Scheme 4.1.** Reaction conditions: a) 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione,  $\text{Et}_3\text{N}$  /  $\text{HCOOH}$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; b) PPA,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; c) PTSA, propionic acid, toluene, reflux; d)  $\text{B}_2\text{pin}_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{COD}]_2$ , dtbpy, THF, reflux; e) 8-bromo-1-naphthaldehyde,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , toluene, reflux

化合物 **4-1** 和 **4-2** 根据文献报道合成<sup>[20]</sup>。

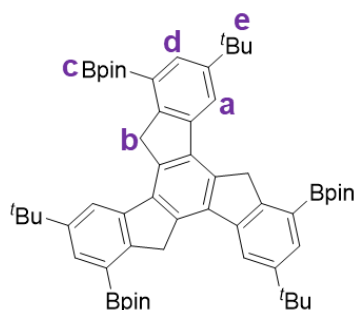
化合物 **4-3** 的合成

**4-3**: 30-mL 干燥的封管中, 依次加入化合物 **4-2** (1.1 g, 5.85 mmol), 对苯甲磺酸一水和物 (3.9 g, 20.5 mmol), 再加入 1.7 mL 丙酸和 5 mL 干燥的甲苯。随后在氮气氛围下缓慢升温至  $135\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应过夜。反应结束后, 冷却至室温, 析出大量固体, 固体用二氯甲烷溶解, 再加入 50 mL 水, 二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩至干, 粗产品使用柱层析分离 (淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=50 / 1), 得到 262 mg 白色固体 **4-3**, 产率 76%。



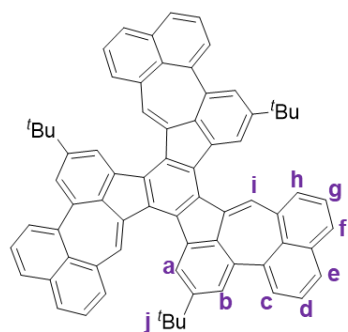
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta_{\text{H}} = 8.02$  (d,  $J = 2$  Hz, 3H,  $\text{H}_a$ ), 7.67 (d,  $J = 8.0$  Hz, 3H,  $\text{H}_d$ ), 7.46 (dd,  $J_1 = 8.0$ ,  $J_2 = 2.0$  Hz, 3 H,  $\text{H}_d$ ), 4.28(s, 6H,  $\text{H}_b$ ), 1.51(s, 27H,  $\text{H}_c$ ).

#### 化合物 4-4 的合成



**4-4:** 氩气保护下, 干燥的封管中依次加入  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{OMe}]_2$  (30 mg, 0.09 mmol Ir) 4,4-二-叔丁基联吡啶 (24 mg, 0.089 mmol) 和少量的联硼酸频那醇酯 (69 mg, 0.27 mmol), 再加入 2 mL 四氢呋喃溶解并在室温下反应 3 分钟, 直至溶液变为棕红色, 随后滴入含化合物 **4-3** (430 mg, 0.84 mmol) 和联硼酸频那醇酯 (920 mg, 3.62 mmol) 的 4 mL 四氢呋喃溶液中。封管密封后升温至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  反应过夜。反应结束后, 降温至室温, 反应液直接旋转干, 粗产品用甲醇反复洗涤, 干燥, 得到 860 mg 白色产物 **4-4**, 产率 90%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta_{\text{H}} = 8.24$  (d,  $J = 1.75$  Hz, 3H,  $\text{H}_a$ ), 7.86 (d,  $J = 1.77$  Hz, 3H,  $\text{H}_d$ ), 4.54 (s, 6H,  $\text{H}_b$ ), 1.54 (s, 27H,  $\text{H}_c$ ), 1.46 ppm (s, 36H,  $\text{H}_e$ ).

#### 化合物 BTA 的合成



**BTA:** 手套箱中, 依次称量 8-溴-1-萘醛 (94 mg, 0.4 mmol)、四(三苯基膦)钯 (17 mg, 0.015 mmol)、碳酸铯 (325 mg, 1.0 mmol) 和 **4-4** (89 mg, 0.1 mmol) 置于 50-mL 干燥封管中, 加入 8 mL 无水 DMF, 封管密封, 缓慢升温至  $110\text{ }^\circ\text{C}$  反应 40 小时。反应结束后, 冷却至室温, 将反应产物倒入至 50 mL

水中，析出固体，然后用乙酸乙酯萃取 3 次，合并有机相，无水硫酸钠干燥，有机相浓缩至干，粗产品使用柱层析分离（淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=10 / 1）得到 25 mg 橘黄色固体 **BTA**，产率 27%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)  $\delta_H$  = 8.33(s, 3H, H<sub>a</sub>), 8.08 (s, 3H, H<sub>i</sub>), 7.71 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 3H, H<sub>e</sub>), 7.65(m, 3H, H<sub>f</sub>), 7.62 (d,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 8.0 Hz, 3H, H<sub>c</sub>), 7.54 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 3H, H<sub>d</sub>), 7.26 – 7.27 (m,  $J$  = 8.0 Hz, 9H, H<sub>g/b/h</sub>), 1.34 (s, 27H, H<sub>j</sub>) <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$  = 153.81, 138.60, 138.11, 137.94, 136.59, 136.53, 136.48, 134.88, 134.87, 134.73, 133.85, 132.19, 129.40, 128.87, 128.64, 127.99, 126.94, 125.69, 119.98, 35.18, 31.50; MALDI-TOF MS  $m/z$  calcd for C<sub>72</sub>H<sub>54</sub> [ $M$ ]<sup>+</sup>: 918.3393, found:918.4225.

### 4.2.3 化合物分析与测试方法

#### 光谱测试:

化合物**BTA**和**BTA-NO<sub>2</sub>**的紫外吸收光谱和荧光发射光谱测试所用体系均为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的有机溶液。在石英比色皿中加入约 3 mL 的待测溶液后，测试其吸收光谱和荧光光谱。绝对量子产率使用积分球在  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的氯仿溶液中测量。

#### 电化学CV和DPV测试:

化合物**BTA**和**BTA-NO<sub>2</sub>**的电化学测试使用无水二氯甲烷作为溶剂，[<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]为电解质，Fc / Fc<sup>+</sup>体系为内标，测试浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L。氩气保护，扫描速率设置为 100 mV/s，在室温下进行测量。使用三电极体系：铂丝电极为对电极，玻碳电极为工作电极，Ag / AgNO<sub>3</sub>为参比电极。

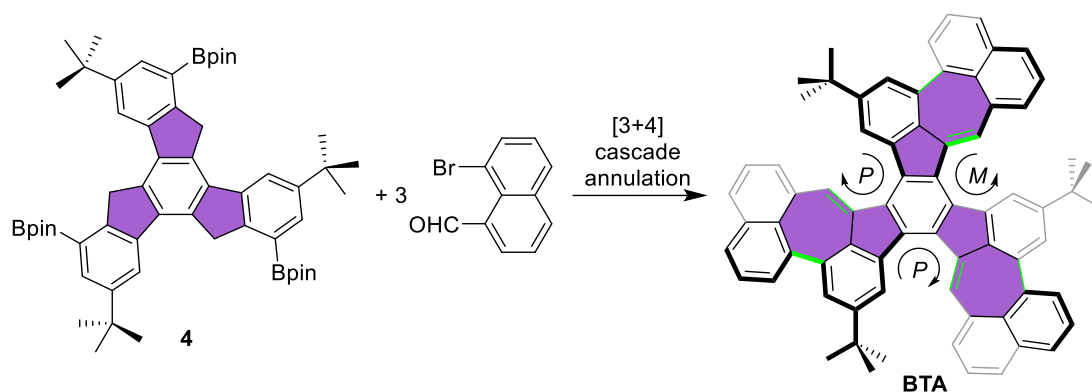
#### 理论计算:

所有的密度泛函（DFT）计算使用 Gaussian 16 软件。所有化合物的几何优化均设置在真空条件下，使用 B3LYP 计算方法，机组选择 6-31G(d)。对优化后的结构进行时间依赖的密度泛函（TD-DFT）计算。应用 B3LYP/6-31G(d)理论水平（气相条件）的含量规原子轨道（GIAO）方法计算了磁屏蔽张量。核独立化学位移（NICS）值通过优化结构下在 GIAO(U)B3LYP/6-31G(d)理论水平上计算获得。感应电流密度的各向异性（ACID）参考 Herges<sup>[27]</sup>开发的方法，并使

用 POV-Ray v3.7 软件进行结果可视化。使用等化学屏蔽面 (ICSS) 分析二维核诱导的化学位移 (2D-NICS) 沿 Z 轴方向的分布。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 BTA 的合成与讨论



**Scheme 4.2.** One-step synthesis of BTA

**Table 4.1.** Screening of the [3+4] cascade annulation conditions<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Base	<i>T</i> / °C	<i>t</i> / h	Result
1	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	24	no reaction
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	overnight	complex
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	overnight	complex
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	24	trace
5	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	110	24	10% yield
6	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	40	27% yield

<sup>a</sup> The reactions were conducted with compound **4** in DMF solution with argon condition

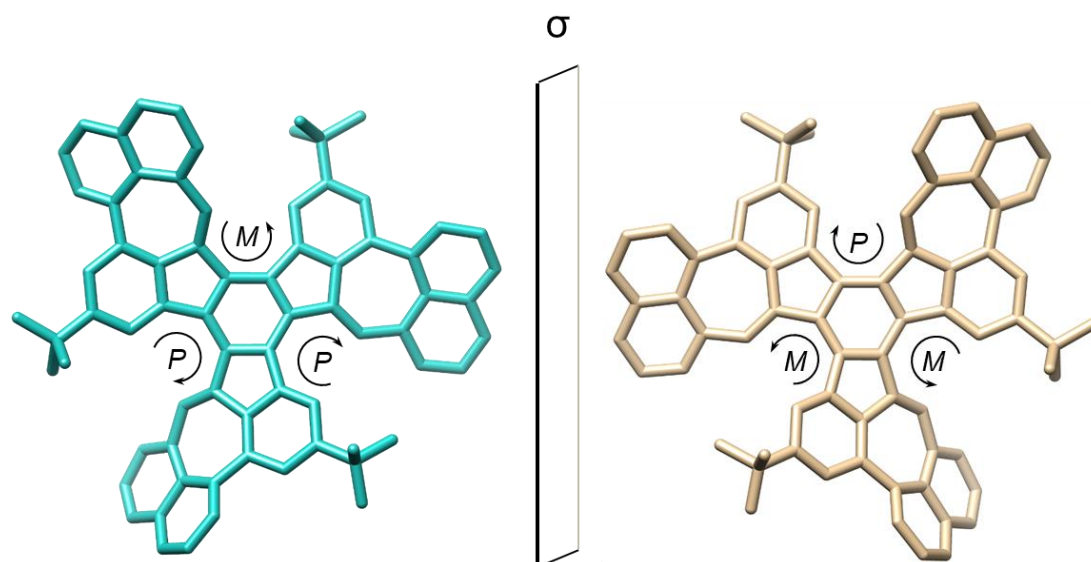
在合成 **BTA** 的反应中，我们设想通过 Suzuki-Miyaura 交叉偶联得到三个醛基中间体，再通过分子内脱水缩合最终合成 **BTA**，然而在实验过程中并没有发现相应的醛基中间体，尝试了多个反应条件后，使用 MALDI-TOF 检测到目标产物 **BTA** 的存在，这表明在偶联过程中发生了 [3+4] 的串联反应，可实现一锅

得到目标产物，通过优化条件，发现使用四（三苯基膦）钨为催化剂、碳酸铯作为碱的条件下能够以 27% 收率得到 **BTA**。

### 4.3.2 单晶结构讨论

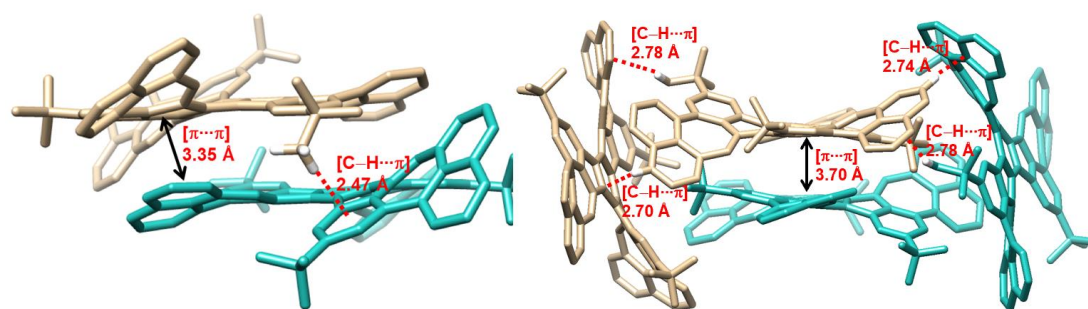
为进一步研究 **BTA** 的结构，我们尝试培养单晶以观察化合物的堆积形式。通过液相扩散法，使用甲醇 / 氯仿体系，约一周后得到 **BTA** 单晶。晶体数据的详细结果在附录表格 (Table. 4.5)。

单晶结构中可以看出化合物 **BTA** 是全碳氢化合物，单斜晶体，空间群为  $P2_1/c$ ，分子中包含有三个萘和苯环并起来组成的弯曲结构，弯曲主要来自于七元环的非平面结构，这种弯曲结构使分子呈现螺旋手性，在单晶中可观察到一对对映异构体以 1:1 的形式存在，棕黄色表示 *MMP* 手性结构，亮绿色表示 *PPM* 手性结构 (Figure 4.3)。

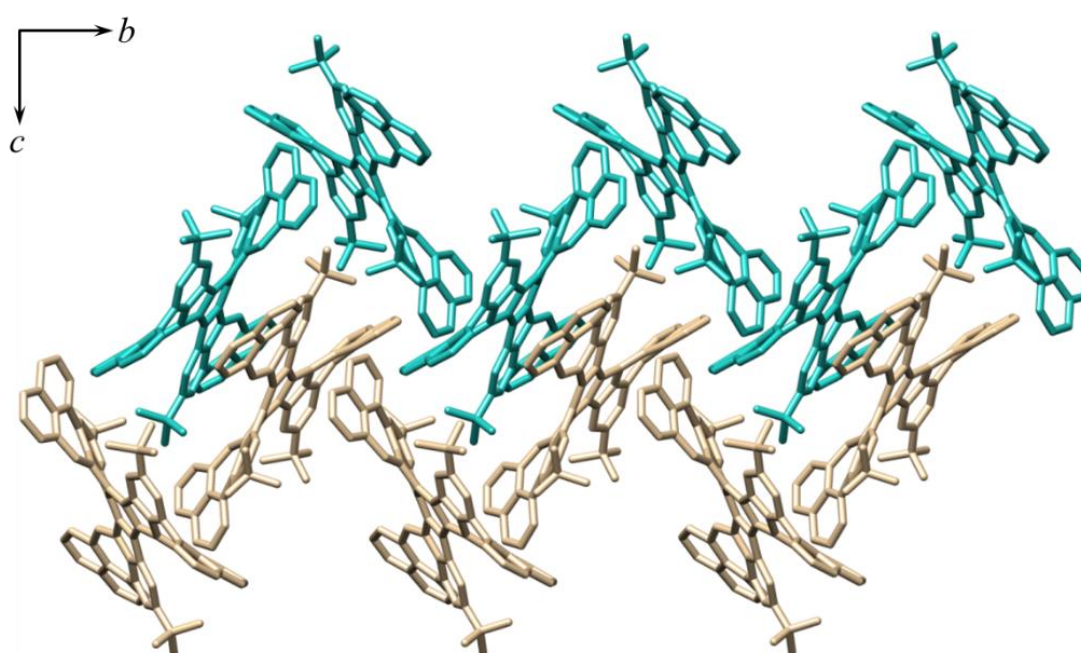


**Figure 4.3.** A pair of enantiomers existed in the X-ray superstructure of **BTA**. (*M*)-Enantiomer is shown in tan, while (*P*) in sea green. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity

晶体堆积图显示，从  $a$  轴方向出发，*PPM* 和 *MMP* 两种对映异构体交替排布 (Figure 4.5)。单晶结构中，叔丁基和七元环的存在导致分子存在一定的扭转角。分子之间堆积主要通过  $[C-H \cdots \pi]$  和  $[\pi \cdots \pi]$  相互作用实现，在面对面的一对异构体中，存在两种  $[\pi \cdots \pi]$  相互作用，距离分别为 3.70 Å 和 3.35 Å， $[C-H \cdots \pi]$  相互作用距离为 2.47 Å (Figure 4.4)。此外，两个面对面堆积的晶体在侧面和两分子单体通过  $[C-H \cdots \pi]$  相互作用，其距离均在 2.70 到 2.80 Å 左右。

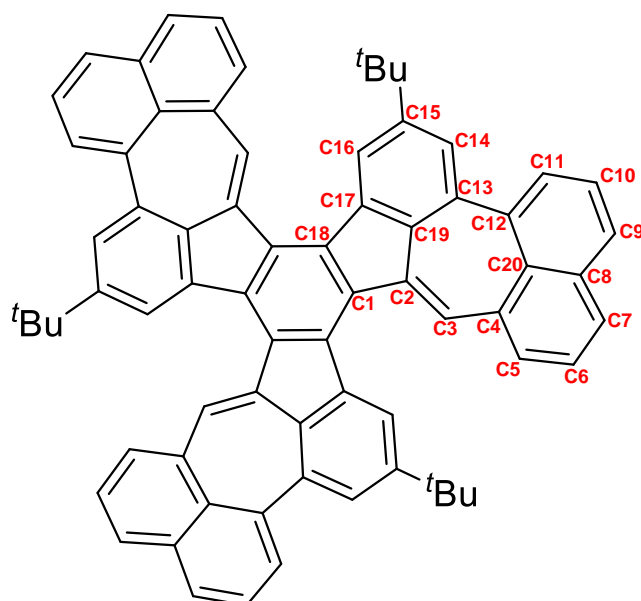


**Figure 4.4.** Intermolecular non-covalent bonding interactions between two adjacent enantiomers in its single-crystal X-ray superstructure. The red dot arrow indicates [C-H... $\pi$ ] interactions, The dark arrow indicates [ $\pi$ ... $\pi$ ] interactions.



**Figure 4.5.** A view of the packing Single-crystal X-ray superstructure of **BTA** along the crystallographic  $a$ -axis. Both *PPM* (sea green color) and *MMP* (tan color) handed enantiomers exist in the superstructure. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity

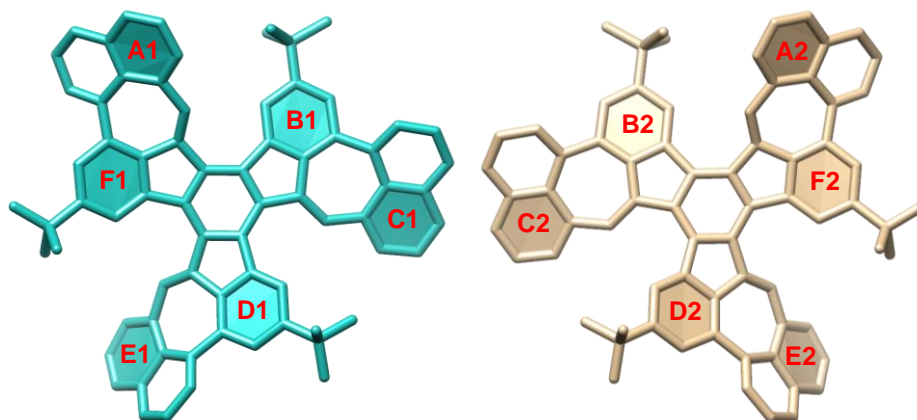
我们还研究了**BTA**在单晶结构中的键长。单晶结构表明所有的苯环结构中的键长均在1.40 Å左右，有明显的键长平均化效应。而非苯环的键长并不平均，存在明显差异，其中**BTA**最长的键长在七元环上，C12-C13的键长达到1.49 Å，五元环上最长的键长为1.48 Å，这些键长都大于1.40 Å，但低于碳碳单键的距离。五元环和七元环的最短键长分别为1.41和1.35 Å（Figure 4.6）。

Bond lengths of **BTA**

Atom	Atom	Length / Å	Atom	Atom	Length / Å
C1	C2	1.476	C13	C14	1.407
C2	C3	1.347	C14	C15	1.387
C3	C4	1.459	C15	C16	1.395
C4	C5	1.387	C16	C17	1.387
C5	C6	1.401	C17	C18	1.477
C6	C7	1.356	C18	C1	1.420
C7	C8	1.413	C2	C19	1.460
C8	C9	1.414	C13	C19	1.389
C9	C10	1.357	C17	C19	1.407
C10	C11	1.404	C4	C20	1.451
C11	C12	1.383	C8	C20	1.434
C12	C13	1.488	C12	C20	1.438

**Figure 4.6.** Bond lengths in single-crystal X-ray structure of **BTA**

分子螺旋手性使**BTA**存在一定的扭转角，存在*PPM*和*MMP*两种异构体，我们选择三个螺旋手性中心最外侧两个苯环来计算二面角，结果分别为40.64，38.07和56.77°，并且两种异构体得到的没有差别（Figure 4.9）。

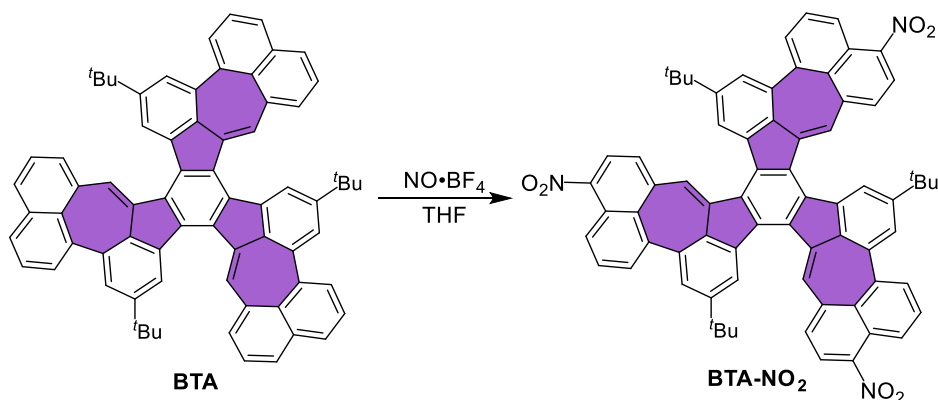


Dihedral Angles of BTA					
PPM			MMP		
Ring	Ring	Angel / °	Ring	Ring	Angel / °
A1	B1	40.64	A2	B2	40.64
C1	D1	38.07	C2	D2	38.07
E1	F1	56.77	E2	F2	56.77

**Figure 4.7.** Curvature analysis of the X-ray superstructure of compound **BTA**. Values shown in upper table is angles between the different planes.

### 4.3.3 NO·BF<sub>4</sub> 氧化 BTA 探索

NO·BF<sub>4</sub> 是一种常见的单电子氧化剂，可以与 PAHs 反应生成自由基正离子。因此我们选择 NO·BF<sub>4</sub> 与 **BTA** 反应，用来合成 **BTA** 的氧化产物。与预期形成自由基形式的产物不同，实验所得的产物为硝化产物 **BTA-NO<sub>2</sub>** (Scheme 4.3)。



**Scheme 4.3.** The oxidation of **BTA** with NO·BF<sub>4</sub>

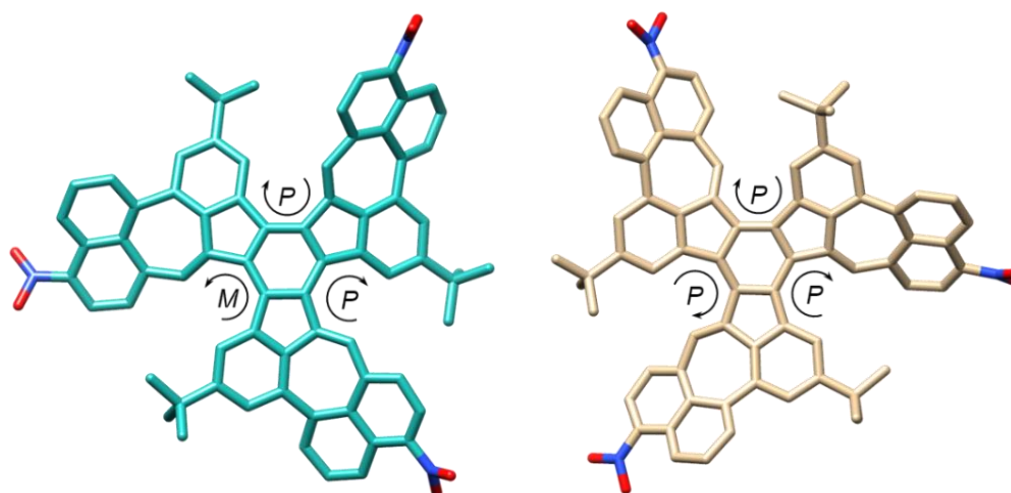
#### **BTA-NO<sub>2</sub>** 的合成方法:

**BTA-NO<sub>2</sub>**: 手套箱中，称量 **BTA** (5 mg, 0.00544 mmol) 溶解在干燥 THF 溶液中，随后加入 NO·BF<sub>4</sub> (3.8 mg, 0.0326 mmol)，溶液变为深红色，继续

在室温下反应 5 分钟。有机相浓缩至干，粗产品直接使用柱层析分离（淋洗剂为石油醚 / 二氯甲烷=3 / 1 至 1 / 1）得到 2.3 mg 砖红色固体产物 **BTA-NO<sub>2</sub>**，产率 40.1%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)  $\delta_H = 8.42(\text{dd}, J = 7.0 \text{ Hz}, J = 2.0 \text{ Hz}, 1\text{H}, H_e), 8.31(\text{s}, 1\text{H}, H_a), 8.08(\text{s}, 1\text{H}, H_h), 7.92(\text{d}, J = 8.0 \text{ Hz}, 1\text{H}, H_f), 7.75 - 7.85(\text{m}, 2\text{H}, H_{c/d}), 7.33(\text{s}, 1\text{H}, H_g), 7.24(\text{s}, 1\text{H}, H_b), 1.34(\text{s}, 9\text{H}, H_j)$ ; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C = 155.3, 146.7, 141.1, 139.9, 138.4, 138.1, 137.1, 137.1, 136.8, 136.1, 134.5, 131.5, 130.2, 129.3, 129.2, 129.1, 127.9, 123.4, 123.0, 120.6$ . MALDI-TOF-MS  $m/z$  calcd for C<sub>72</sub>H<sub>51</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: 1053.3778, found:1053.3427.

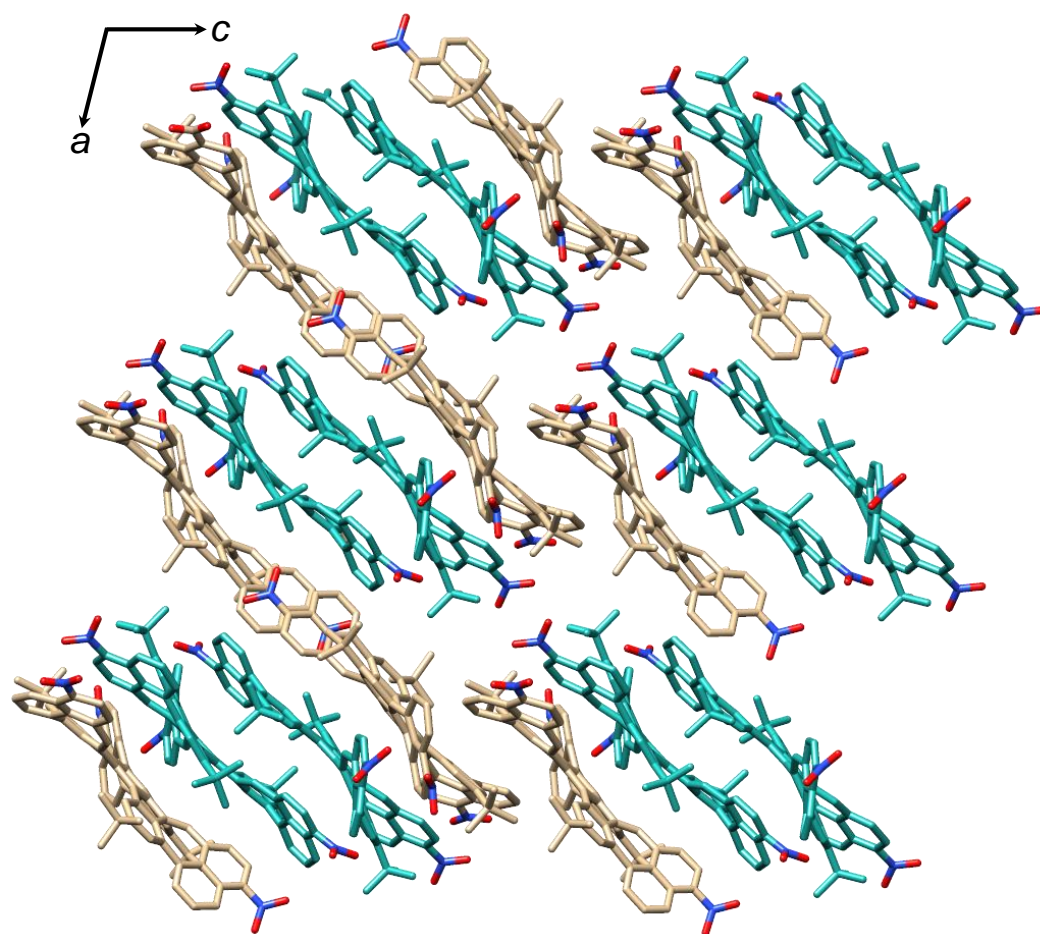
### 单晶结果分析:

为考察产物的稳定性，反应进行 5 分钟后，将反应体系拿到空气中，点板发现有明显红色产物出现，真空除去溶剂后，用氯仿和甲醇体系直接培养单晶。一周左右析出红色晶体。经过单晶解析发现，我们没有得到其氧化产物，单晶结构为硝化的产物，其中每个萘环都多了一个硝基，且具有高度的区域选择性。理论计算表明，HOMO 和 HOMO-1 轨道简并，所以 **BTA** 上每个萘环上的反应活性一样，这也是硝基选择性高的原因。与 **BTA** 相比，**BTA-NO<sub>2</sub>** 单晶不存在对映异构体，其异构体分别为 *PPM* 和 *PPP* 构型，单晶的堆积结构为层状的堆积。从单晶的键长中观察到 **BTA-NO<sub>2</sub>** 非苯环的结构中也表现出类似的单双键的性质。其中键长最短为 1.38 Å，最长为 1.50 Å。

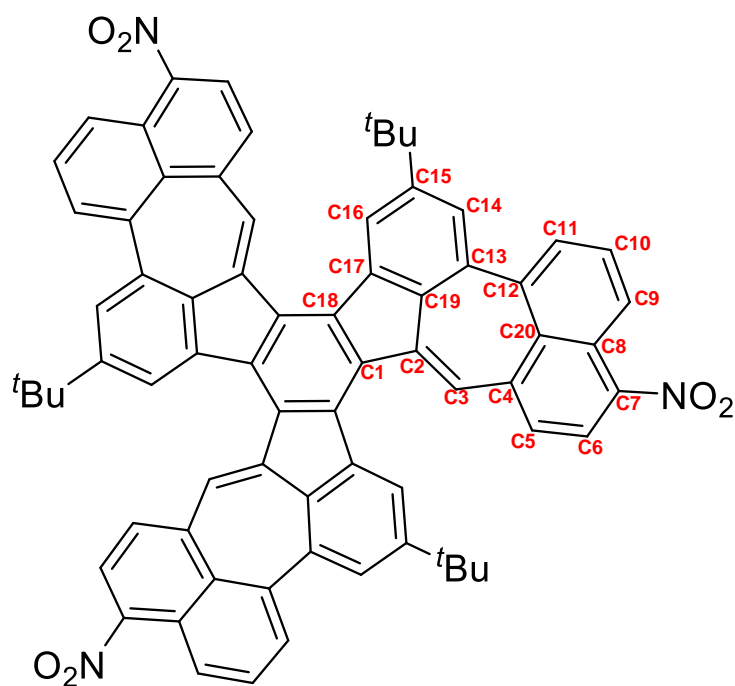


**Figure 4.8.** Two configurations in the single-crystal of **BTA-NO<sub>2</sub>**: *PPM* configuration (sea green color) and *PPP* configuration (tan color). Hydrogen atoms are omitted for the sake of clarity.





**Figure 4.9.** A view of the packing Single-crystal X-ray superstructure of **BTA-NO<sub>2</sub>** along the crystallographic *b*-axis. Both *PPM* (sea green color) and *PPP* (tan color) handed enantiomers exist in the superstructure. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for the sake of clarity.



Bond lengths of <b>BTA-NO<sub>2</sub></b>					
Atom	Atom	Length / Å	Atom	Atom	Length / Å
C1	C2	1.460	C13	C14	1.399
C2	C3	1.390	C14	C15	1.431
C3	C4	1.480	C15	C16	1.400
C4	C5	1.390	C16	C17	1.419
C5	C6	1.390	C17	C18	1.450
C6	C7	1.391	C18	C1	1.400
C7	C8	1.391	C2	C19	1.451
C8	C9	1.375	C13	C19	1.400
C9	C10	1.460	C17	C19	1.400
C10	C11	1.410	C4	C20	1.390
C11	C12	1.390	C8	C20	1.391
C12	C13	1.490	C12	C20	1.505

**Figure 4.10.** Two configurations in the single-crystal of **BTA**: *PPM* configuration (sea green color) and *PPP* configuration (tan color). Hydrogen atoms are omitted for the sake of clarity.

#### 4.3.4 光物理和电化学性质讨论

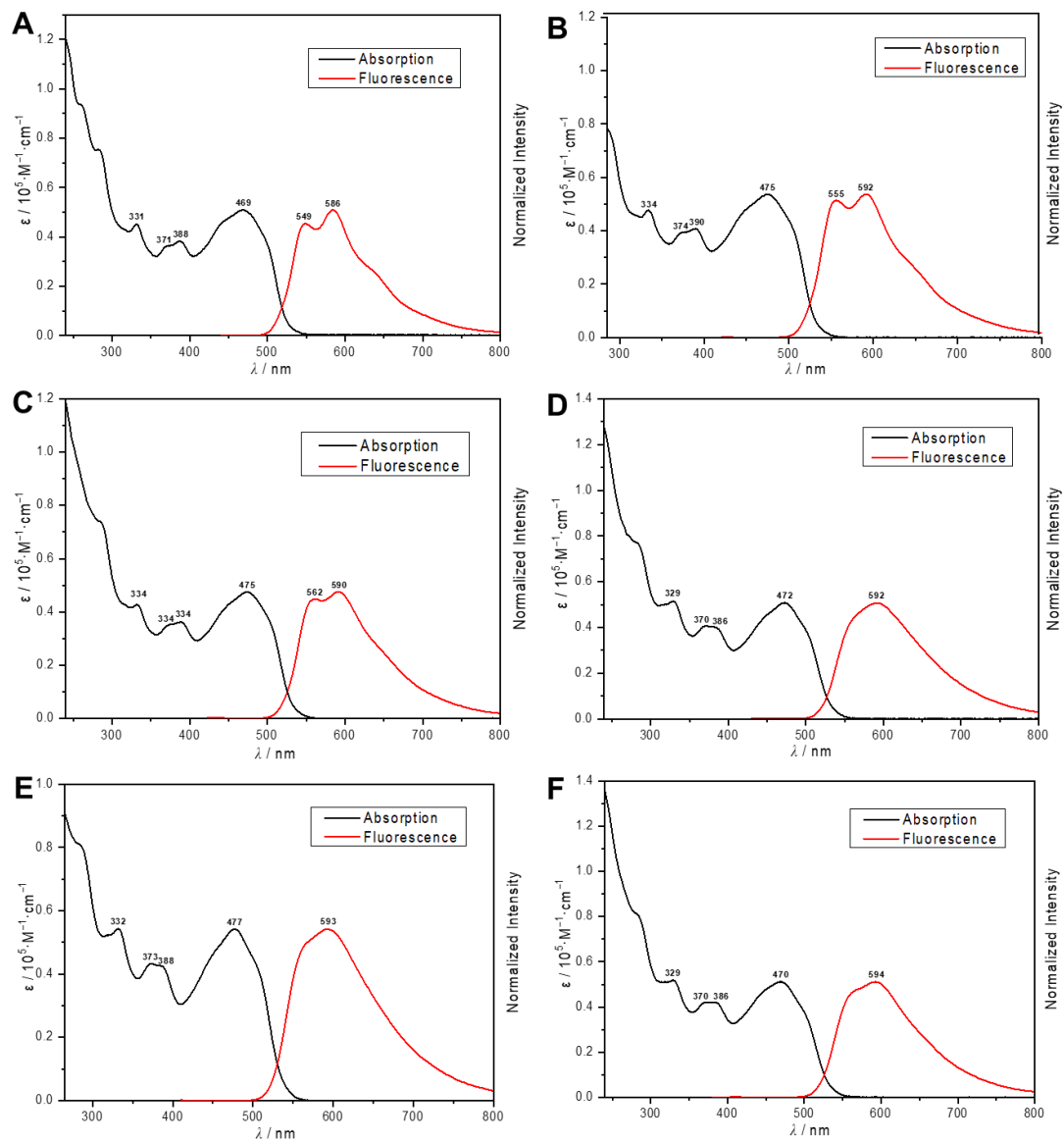
为研究化合物 **BTA** 的光化学性质，我们首先在室温条件下的氯仿溶液中测试它的紫外吸收，紫外吸收图显示其在 475 nm 处有最大吸收峰，溶液颜色为明亮的黄色（Figure 4.11），光化学能隙（ $E_g^{Opt}$ ）为 2.33 eV。

我们发现 **BTA** 在 365 nm 紫外灯照射下发出黄色荧光，在氯仿溶液中，使用荧光光谱仪记录该化合物的发射光谱，选择 365 nm 作为激发波长，结果显示发射光谱从 500 nm 左右开始起峰，在 562 和 590 nm 处有两个明显的发射峰，这是由于多原子分子自身的振动使得电子态有着众多的亚能级，即振动能级。这两个发射峰可能是由于 **BTA** 的振动能级造成的振动肩峰。

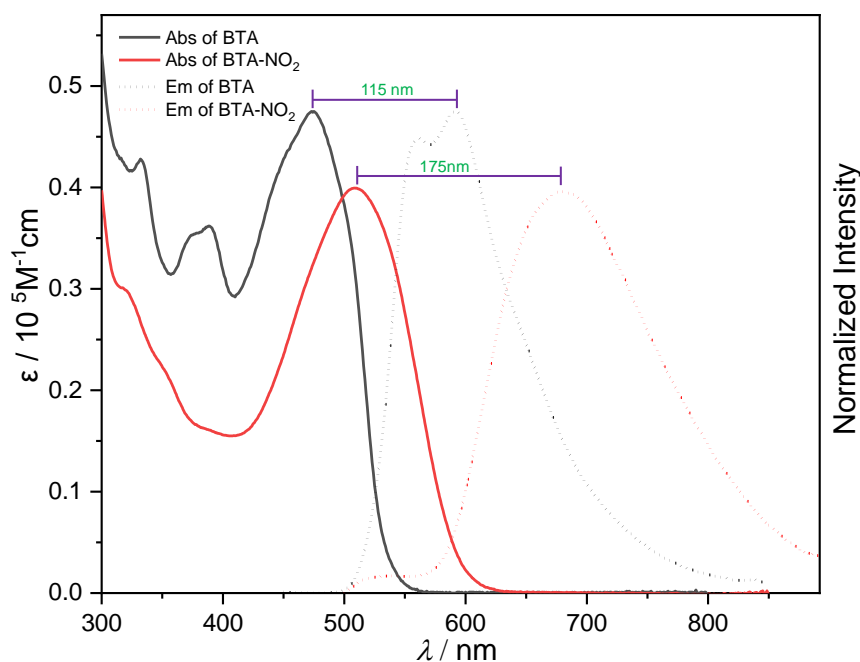
在相同的测试条件下，我们还探索了溶剂效应对 **BTA** 吸收和发射的影响。六种溶剂：甲醇、DMF、乙腈、氯仿、甲苯和正己烷（按照极性从大到小排列）被用来溶解 **BTA**，通过紫外吸收光谱发现溶剂对 **BTA** 的吸收峰位置无明显影响，最大吸收峰均在 475 nm 附近。在发射光谱中，小极性溶剂中的 **BTA** 显示出发射光谱清晰的两组发射峰，随着溶液极性的增加，两组尖锐的发射峰逐渐无法区分。

在氯仿溶液中我们得到了 **BTA** 的荧光量子产率为 3.68% (Table 4.3), 在 590 nm 的荧光寿命为 9.45 ns (Table 4.2)。 **BTA** 的最大发射峰位于 590 nm 处, 我们计算其斯托克斯位移达到 115 nm, 而不同极性溶剂对 **BTA** 的斯托克斯位移无明显影响, 均在 120 nm 附近, 其中最大的托克斯位移出现在甲醇体系中, 为 124 nm, 然而 **BTA** 在甲醇中的溶解性非常差。

随后我们在相同条件下测试了 **BTA-NO<sub>2</sub>** 的紫外吸收和荧光发射光谱, 在氯仿溶液中, **BTA-NO<sub>2</sub>** 的最大吸收峰位于 508 nm, 最大发射峰位于 683 nm, 计算 **BTA-NO<sub>2</sub>** 的斯托克斯位移达到 175 nm (Figure 4.12)。这些现象表明: 1) 硝基的引入有效的增加了分子的刚性, 导致分子的振动能级下降, 从而有着唯一的发射峰; 2) 由于硝基的共轭效应, 使 **BTA-NO<sub>2</sub>** 的最大吸收峰相比于 **BTA** 红移了 33 nm。 **BTA-NO<sub>2</sub>** 的荧光量子产率为 2.20%, 这表明吸收的大部分能量通过非辐射跃迁损失, 这也解释了产生较大斯托克斯位移的原因 (Table 4.3)。这两种大斯托克斯位移性质表明 **BTA** 和 **BTA-NO<sub>2</sub>** 可以作为一种潜在的荧光显像材料。



**Figure 4.11.** UV-Vis absorption and Fluorescence spectra of **BTA** in Different Solution at the concentration of  $1 \times 10^{-5}$  M at room temperature. (A) hexane, (B) toluene, (C) CHCl<sub>3</sub>, (D) MeCN, (E) DMF, and (F) MeOH



**Figure 4.12.** UV-Vis absorption (solid line) and Fluorescence spectra (dash line) of **BTA** (black dot) and **BTA-NO<sub>2</sub>** (red dot) in  $\text{CHCl}_3$  at the concentration of  $1 \times 10^{-5}$  M. The excitation wavelengths ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) are 365 nm for **BTA** and **BTA-NO<sub>2</sub>**

**Table 4.2.** Photoluminescence lifetime ( $\tau$ ) of **BTA** and **BTA-NO<sub>2</sub>** in  $\text{CHCl}_3$ .  $\langle\tau\rangle$  represents the average  $\tau$ .

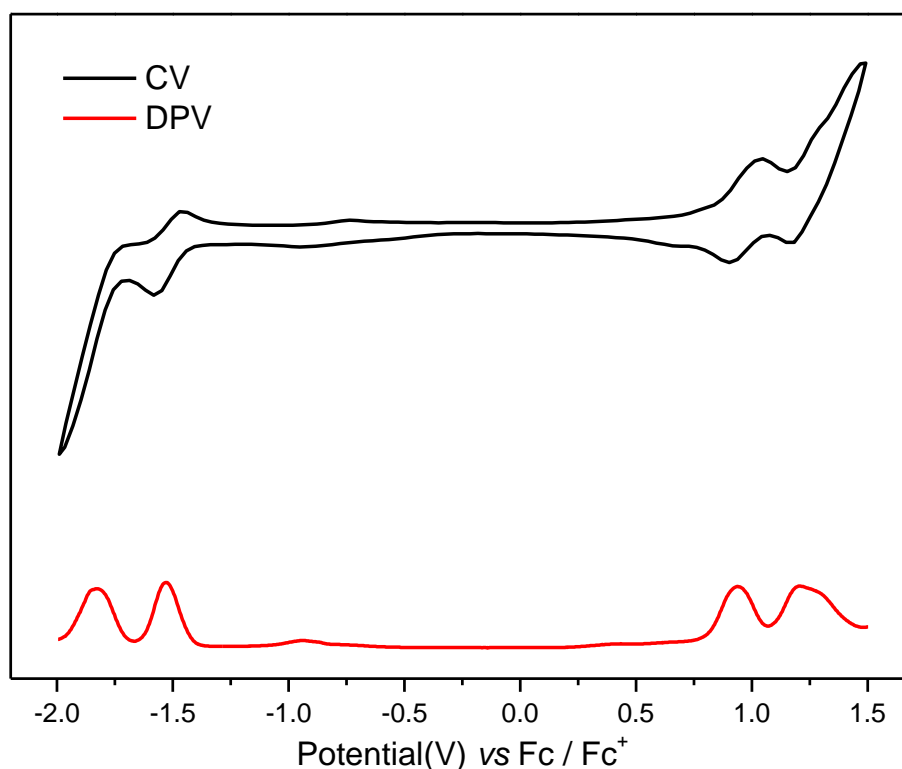
Compound	Solvent	Wavelength[nm]	$\tau_1$ [ns]	A1[%]	$\tau_2$ [ns]	A2[%]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
<b>BTA</b>	$\text{CHCl}_3$	590	2.7560	90.55	96.20	78.0804	9.45
<b>BTA-NO<sub>2</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	683	0.0014	93.45	0.0592	6.55	0.76

**Table 4.3.** Photoluminescence quantum efficiency ( $\Phi$ ) of **BTA** and **BTA-NO<sub>2</sub>** in  $\text{CHCl}_3$  at the concentration of  $2 \times 10^{-6}$  M

Compound	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm] <sup>[a,b]</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] <sup>[a,c]</sup>	$E_g^{\text{Opt}}$ [eV] <sup>[d]</sup>	SS[nm] <sup>[e]</sup>	$\Phi$ /[%] <sup>[f]</sup>
<b>BTA</b>	475	562 / 590	2.33	115	3.68
<b>BTA-NO<sub>2</sub></b>	508	683	2.08	175	2.20

[a] Measurements carried out in  $\text{CHCl}_3$  at room temperature. [b] Absorption maximum at the longest wavelength. [c] Emission maximum. [d] Optical energy gap calculated from the corresponding intersections between the normalized absorption and emission spectra. [e] Stoke's shift. [f] Fluorescence quantum yield

**BTA** 的电化学测试在氩气保护下进行。在干燥的二氯甲烷中，**BTA** 的 CV 图显示出可逆的氧化电位，DPV 显示其氧化峰的半波电位 ( $E_{1/2}^{\text{ox}}$ ) 为 0.78 eV，但其还原电位不可逆，还原峰的半波电位  $E_{1/2}^{\text{red}}$  为 -1.56 eV。随后我们通过计算得到 **BTA** 电化学能隙  $E_g^{\text{EC}}$  为 2.38 eV (Figure 4.12)。



**Figure 4.12.** Cyclic voltammogram (CV) and differential pulse voltammetric (DPV) of compound **BTA** measured in 0.1 M [ $t$ Bu $_4$ ][NPF $_6$ ] in dry CH $_2$ Cl $_2$  at room temperature. The scan speed was 100 mV/s, and Fc / Fc $^+$  was used as internal reference

**Table 4.4.** Summary of Electrochemical Characterization

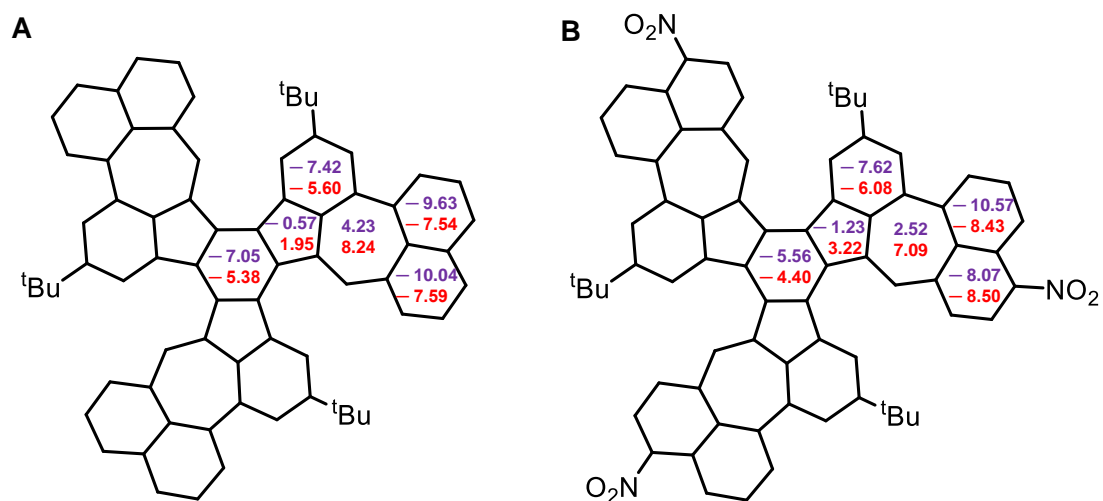
Compound	$E_{1/2}^{ox}$ [V] <sup>[a]</sup>	$E_{1/2}^{red}$ [V] <sup>[a]</sup>	$E_{onset}^{ox}$ [V] <sup>[b]</sup>	$E_{onset}^{red}$ [V] <sup>[b]</sup>	HOMO <sup>EC</sup> [eV] <sup>[c]</sup>	LUMO <sup>EC</sup> [eV] <sup>[c]</sup>	$E_g^{EC}$ [eV] <sup>[c]</sup>
<b>BTA</b>	0.94	-1.53	0.74	-1.38	-5.54	-3.42	2.38
	1.20	-1.83					
	1.32						

[a]  $E_{1/2}^{ox}$  and  $E_{1/2}^{red}$  are the half-wave potentials for respective oxidation and reduction waves with Fc / Fc $^+$  as reference. [b]  $E_{onset}^{ox}$  and  $E_{onset}^{red}$  are the onset potentials of oxidative and reductive redox wave, respectively. [c]  $E_g^{EC}$  denotes electrochemical energy were calculated according to equations: HOMO<sup>EC</sup> = -(4.8 +  $E_{onset}^{ox}$ ), LUMO<sup>EC</sup> = -(4.8 +  $E_{onset}^{red}$ )

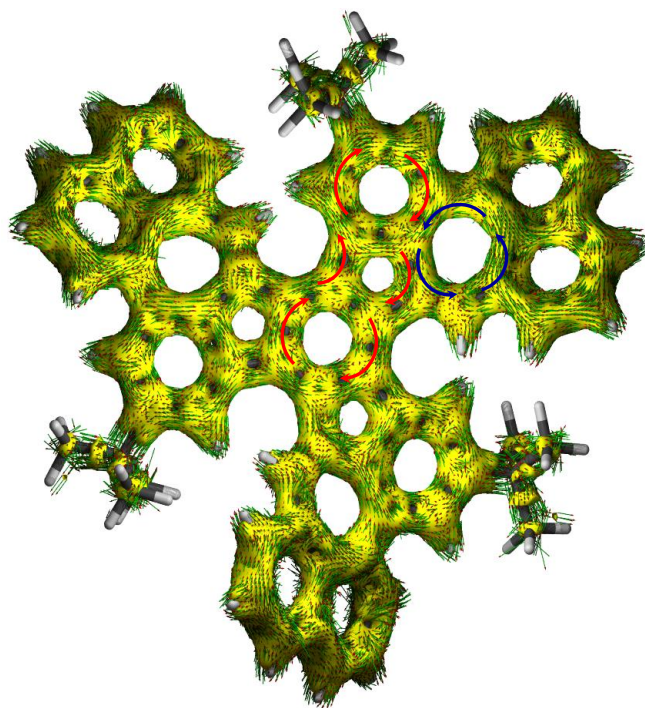
#### 4.3.5 理论计算与芳香性讨论

我们通过 NICS、ACID 以及 ICSS 来比较 **BTA** 和 **BTA-NO $_2$**  的芳香性。在 NICS(0)中，五元环和七元环的数值都大于 0，这说明它们都几乎不存在芳香性。在 NICS(1)中可以看到两者苯环上的数值都为负，表明苯环都显示出很好的芳香性，五元环显示了较弱的芳香性，七元环的 NICS(1)的数值为正，显示一定

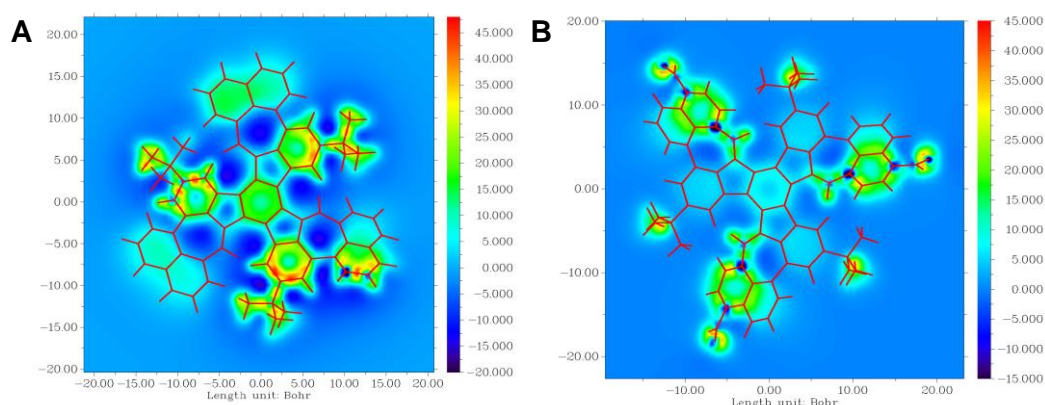
的反芳香性特征 (Figure 4.13)。ACID 图显示七元环可形成逆时针环流, 证明其具有一定的反芳香性, 但 **BTA** 分子中间的芴骨架却存在顺时针环流 (Figure 4.14)。从 ICSS(1)<sub>zz</sub> 图中可以观察到 **BTA** 和 **BTA-NO<sub>2</sub>** 七元环中心呈蓝色, 说明七元环芳香性较弱, 五元环也表现了较弱的芳香性, 其他的苯环均显示出很好的芳香性 (Figure 4.15)。



**Figure 4.13.** NICS(0) (red) and NICS(1) (purple) values of (A) **BTA** and (B) **BTA-NO<sub>2</sub>** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level

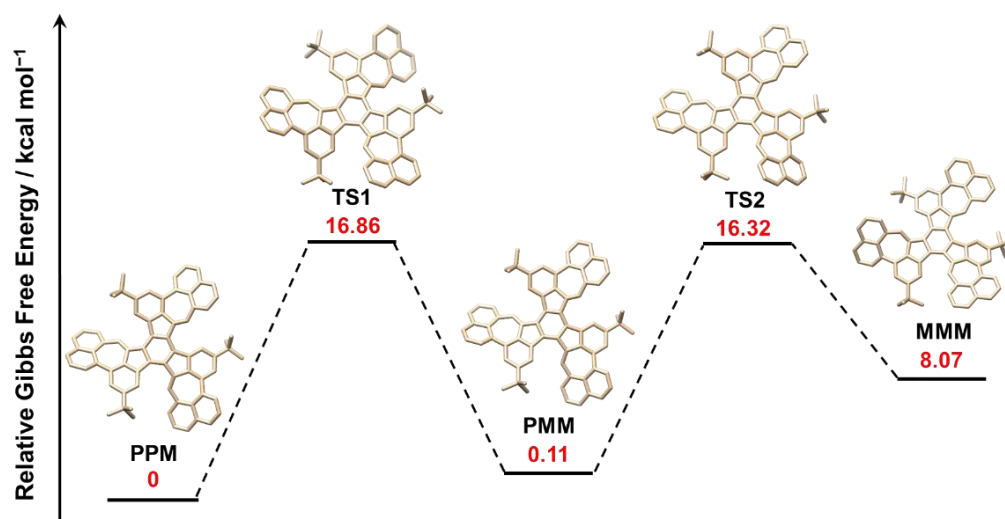


**Figure 4.14.** ACID plot of **BTA** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level



**Figure 4.15.** Isotropic chemical shielding surface at 1 Å of Z axis (ICSS(1)<sub>zz</sub>) for (A) BTA and (B) BTA-NO<sub>2</sub>. The orange region shows strong aromaticity

为了得到纯的 **BTA** 异构体，我们尝试了多次手性拆分，但效果都不理想。我们设想可以通过核磁检测两种异构体的转换，但无论是升温还是降温核磁，都只检测到化学位移的变化而没有峰的分裂（Figure 4.32 and 4.33）。通过计算吉布斯自由能发现，**BTA** 无论是从 *PPM* 构型转换到 *PMM* 构型还是到不存在 *MMM* 的构型，它们所经过的翻转能垒都比较低，不到 17 kcal mol<sup>-1</sup>（Figure 4.16）。这也一定程度解释了 **BTA** 无法被手性拆分的原因。

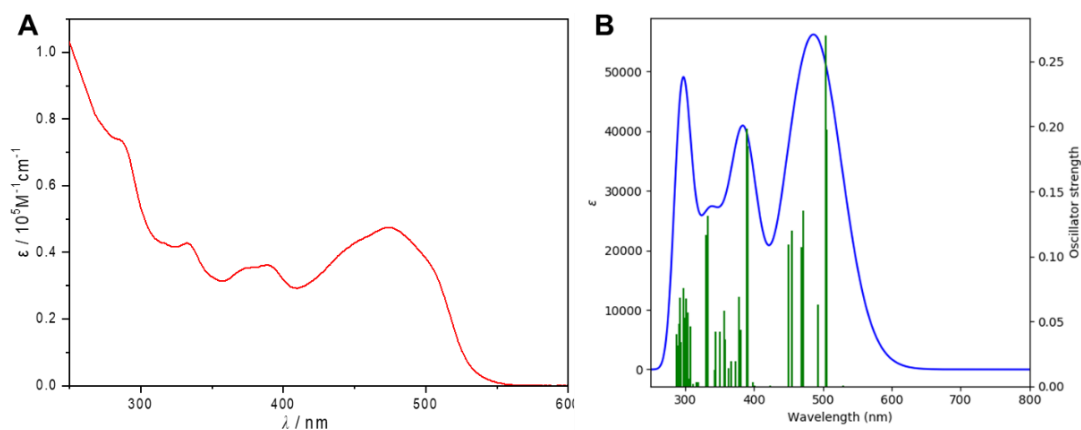


**Figure 4.16.** Calculated diastereoisomerization of **BTA** with relative Gibbs free energy at the B3LYP/6-31G(d) level of DFT

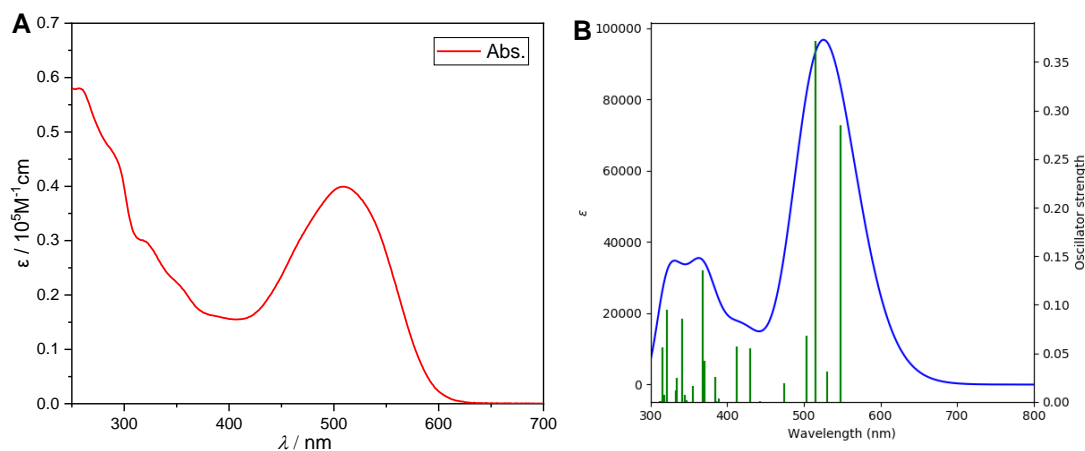
我们使用 TD-DFT 辅理解两个化合物紫外吸收光谱。由于硝基的共轭效应，使 **BTA-NO<sub>2</sub>** 的紫外吸收发生明显红移。计算的 **BTA** 吸收图中，在 529 nm 处存在属于  $S_0 \rightarrow S_1$  的轨道跃迁，振子强度非常弱，而 504 和 505 nm 处振子强度非常强，包括 HOMO  $\rightarrow$  LUMO、HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO 以及 HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 的



轨道跃迁形式，说明测试中观察到 475 nm 处的最大吸收峰主要归咎因于以上几种轨道跃迁 (Figure 4.17)。计算的 **BTA-NO<sub>2</sub>** 吸收表明实验中测量的 508 nm 的最大吸收峰来自于 517 nm 和 529 nm HOMO→LUMO、HOMO-1→LUMO+1 以及 HOMO→LUMO+1 的轨道跃迁形式 (Figure 4.18)。

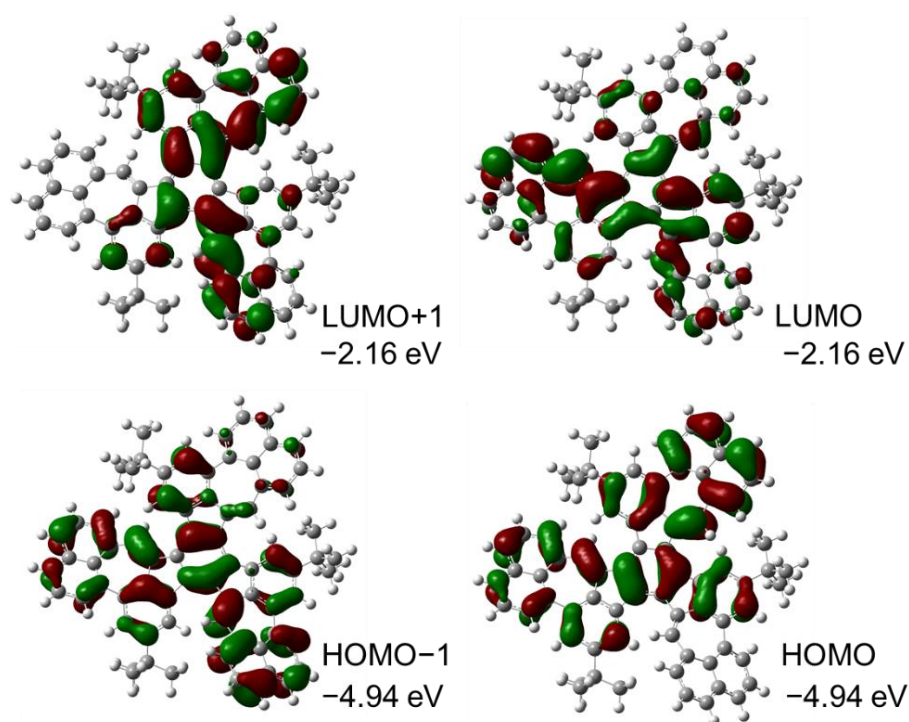


**Figure 4.17.** UV-vis absorption spectra of (A) **BTA** in  $\text{CHCl}_3$  at 25 °C. Calculated UV-vis absorption spectrum of compound (B) **BTA** based on TD-DFT at the B3LYP/6-31G(d) level

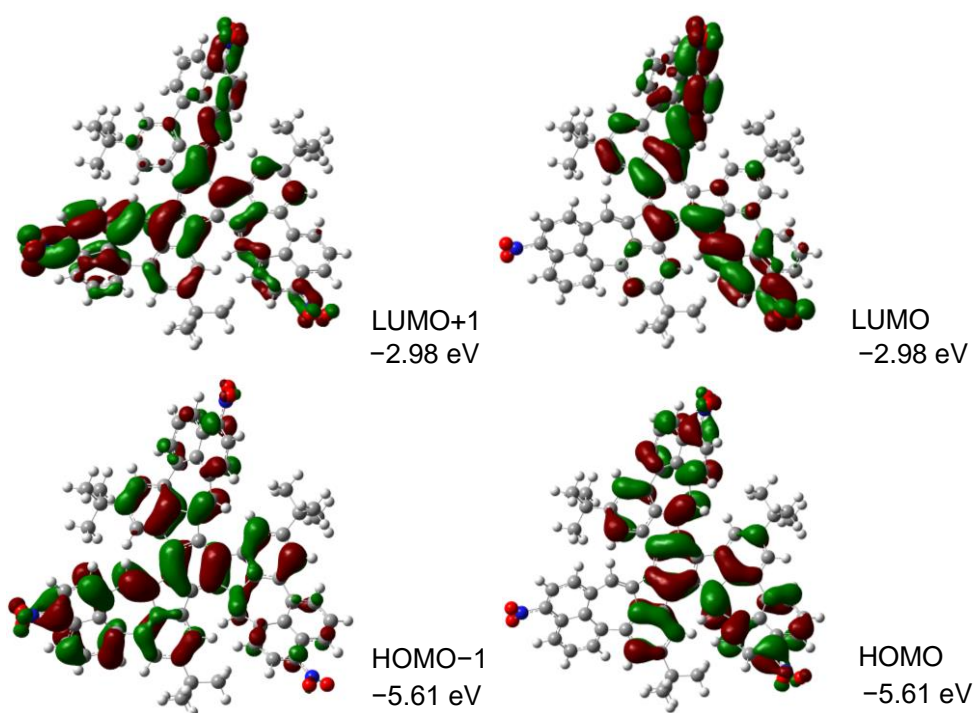


**Figure 4.18.** UV-vis absorption spectra of (A) **BTA-NO<sub>2</sub>** in  $\text{CHCl}_3$  at 25 °C. Calculated UV-vis absorption spectrum of compound (B) **BTA-NO<sub>2</sub>** based on TD-DFT at the B3LYP/6-31G(d) level

**BTA** 的 HOMO-LUMO 轨道图显示无论是 HOMO、HOMO-1 还是 LUMO、LUMO+1 轨道，都存在明显的简并现象，这也解释了 DPV 中存在宽峰的原因。**BTA** 分子的 HOMO-LUMO 的能级差为 2.78 eV。**BTA-NO<sub>2</sub>** 的 HOMO、HOMO-1 还是 LUMO、LUMO+1 轨道也存在简并现象，同时硝基的共轭效应也导致了 HOMO 和 LUMO 能级的减低，HOMO-LUMO 的能级差为 2.63 eV。



**Figure 4.19.** The frontier molecular orbitals (FMOs) of **BTA**, which were calculated using the optimized geometry. The HOMO–LUMO gap was calculated to be 2.78 eV (isovalue: 0.02)

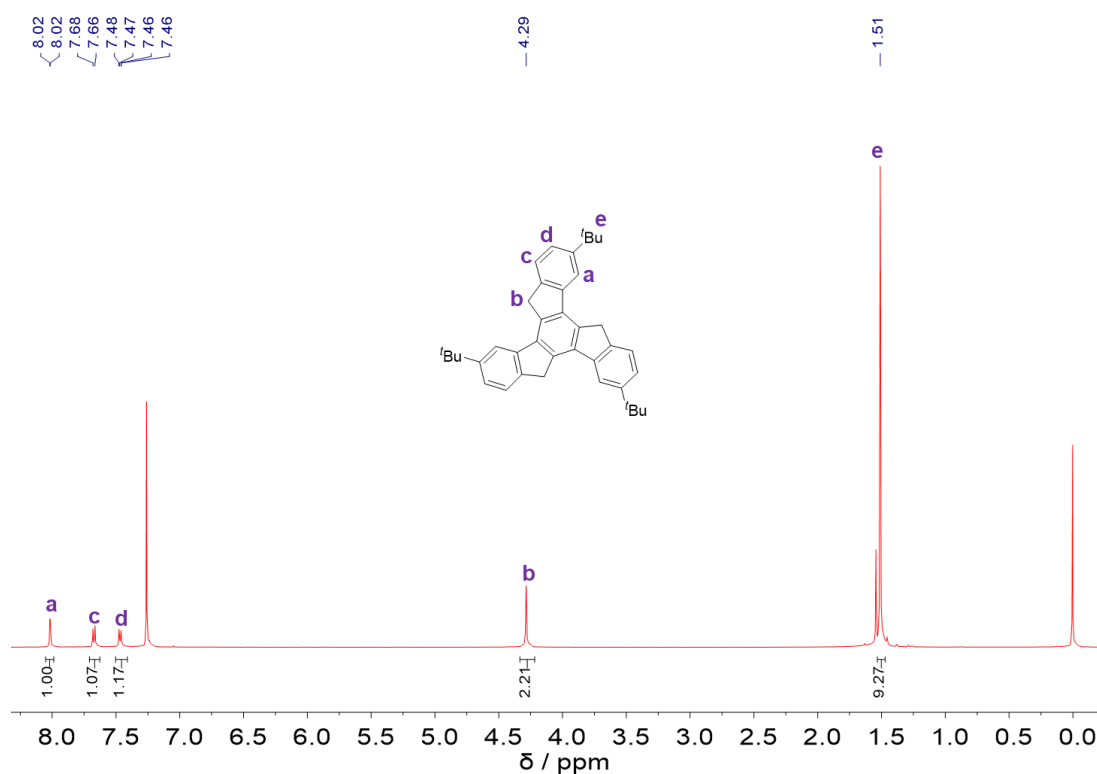


**Figure 4.20.** The frontier molecular orbitals (FMOs) of **BTA-NO<sub>2</sub>**, which were calculated using the optimized geometry. The HOMO–LUMO gap was calculated to be 2.63 eV (isovalue: 0.02)

#### 4.4 小结

综上所述，我们以叔丁基三聚茚为模板分子，通过在苯环上高效引入硼酸酯得到化合物 **4-4**，随后两步串联一锅得到含三个萘的非苯 PAH **BTA**。**BTA** 有良好的溶解性和化学稳定性，在溶液中发出黄色荧光且斯托克斯位移超过 100 nm。单晶观察到 **BTA** 存在一对对映异构体，但 **BTA** 较低翻转能垒使我们不能通过手性拆分得到它的单一手性化合物。芳香性计算表明三个萘单元都表现出较差的芳香性。最后我们尝试使用  $\text{NO}\cdot\text{BF}_4$  氧化 **BTA**，但产物却为三硝基化合物 **BTA-NO<sub>2</sub>**，而非预期的氧化产物。本章以三聚茚为模板一步构建含有三个萘单元的 PAHs，为设计更多结构新颖的 PAHs 分子提供理论与实验基础。

#### 4.5 附录



**Figure 4.21.**  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **4-3**

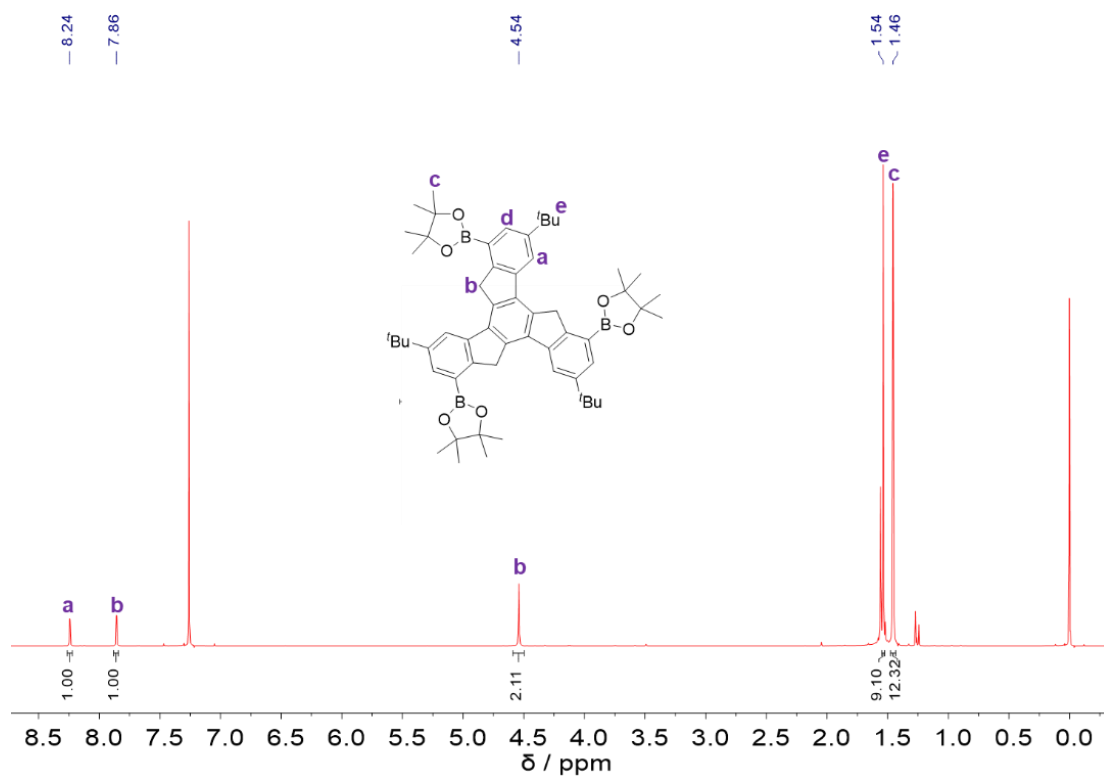


Figure 4.22.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 4-4

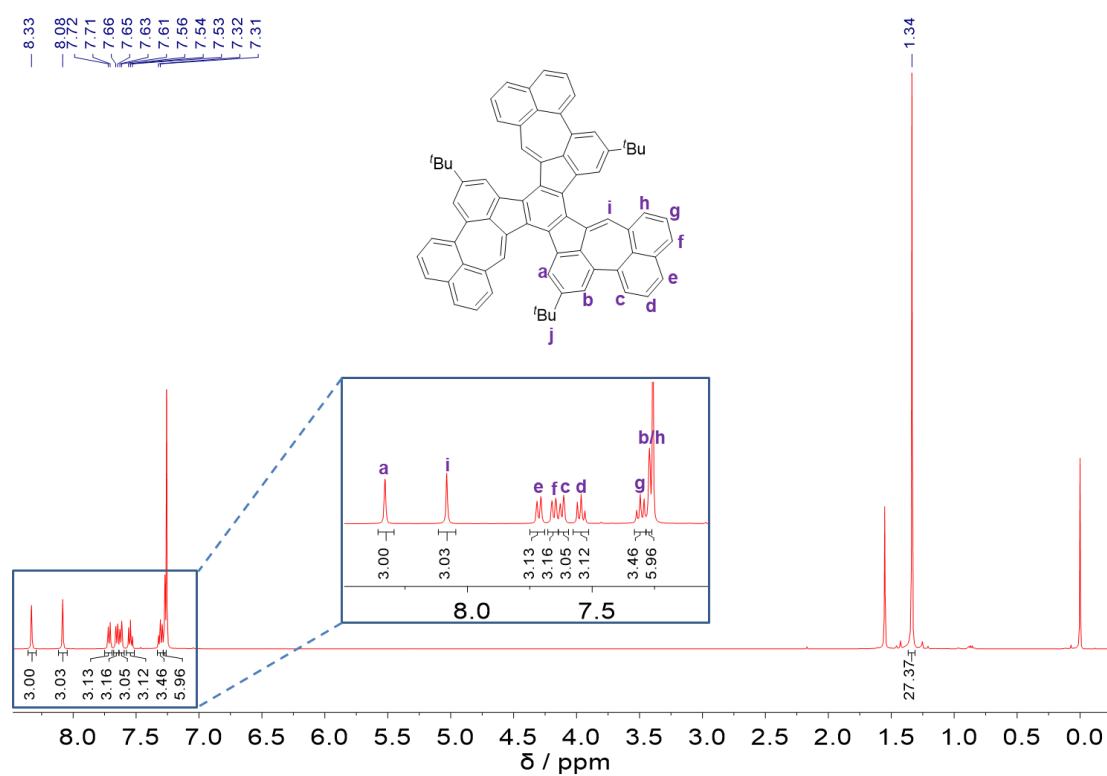


Figure 4.23.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of BTA

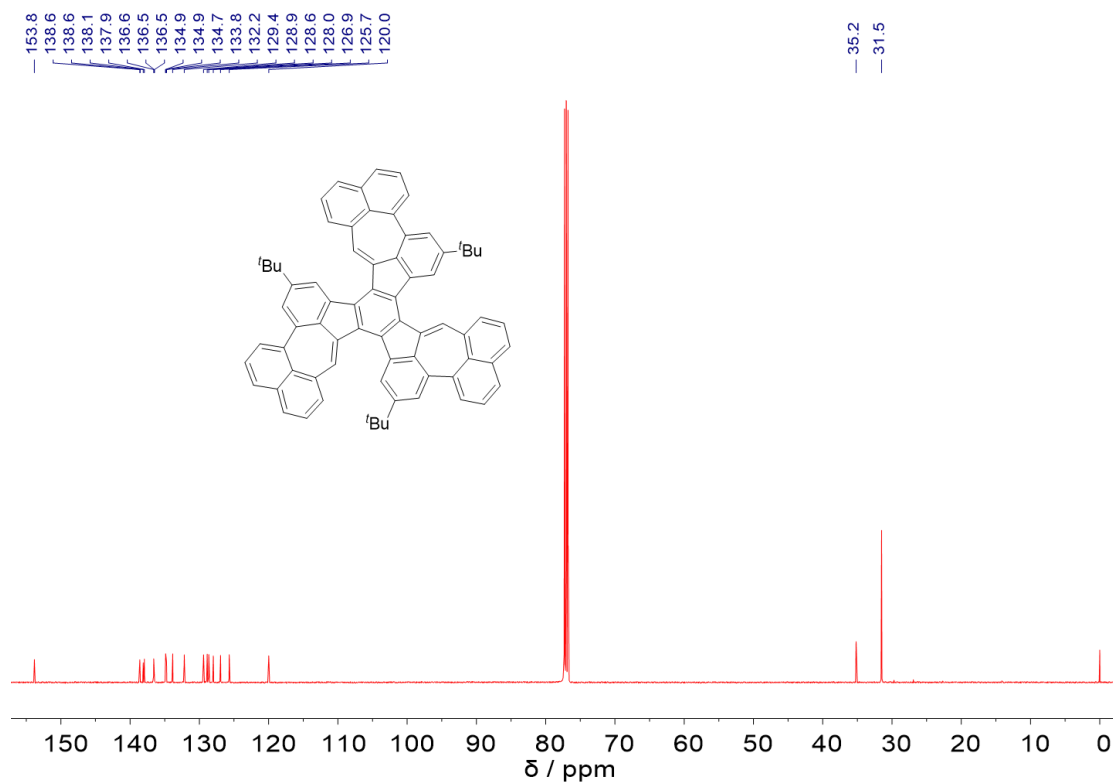


Figure 4.24.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of BTA

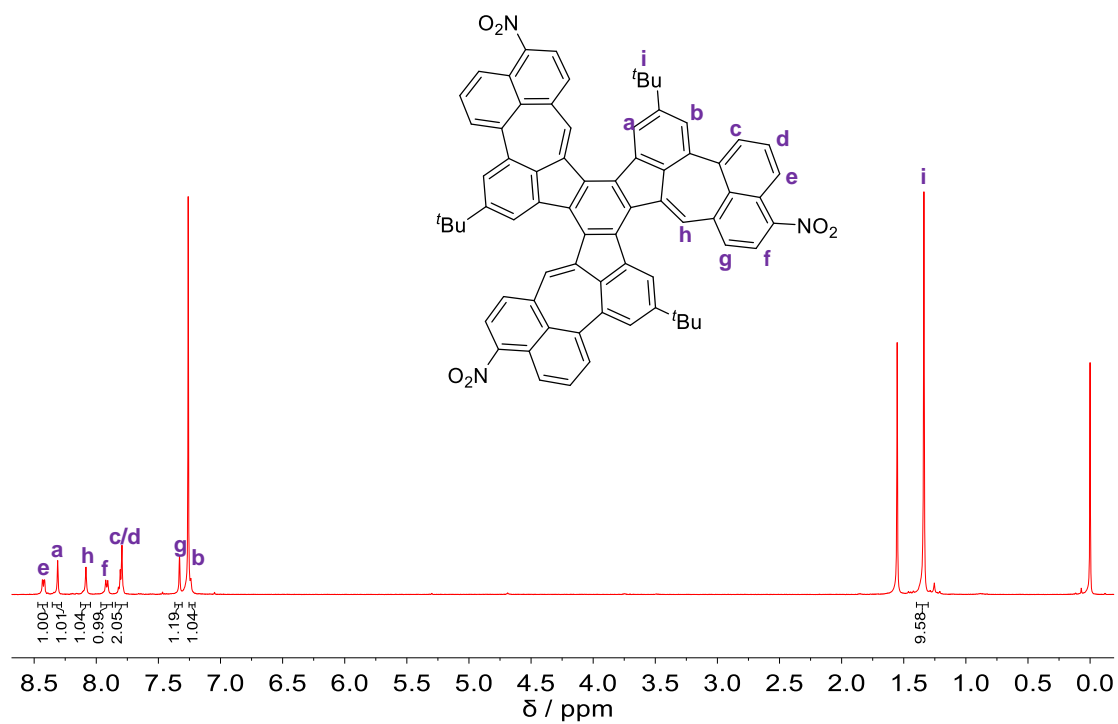


Figure 4.25.  $^1\text{H}$  NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of BTA-NO<sub>2</sub>

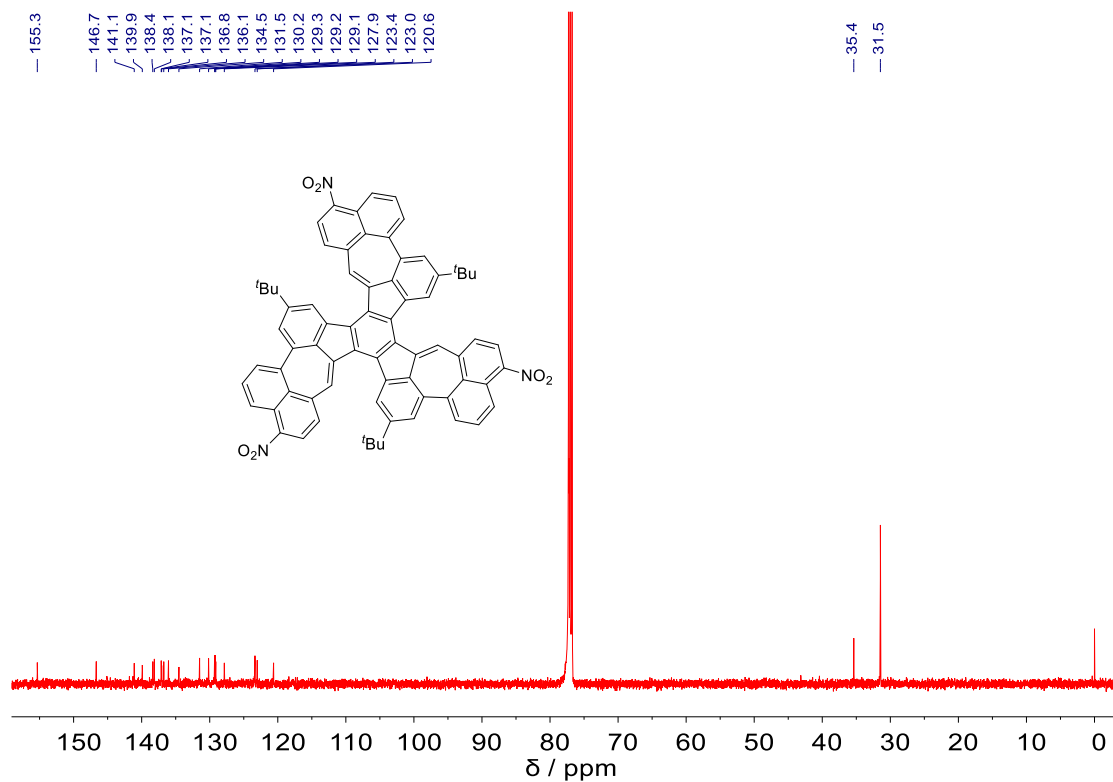


Figure 4.26.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **BTA-NO<sub>2</sub>**

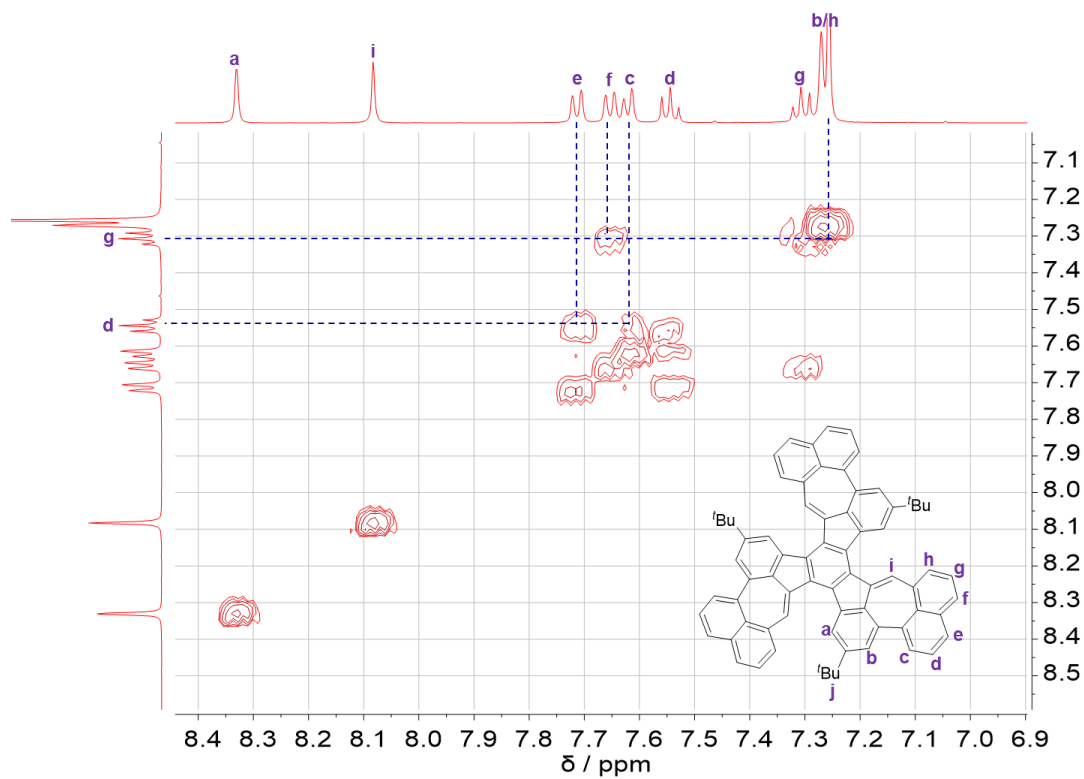


Figure 4.27.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **BTA**

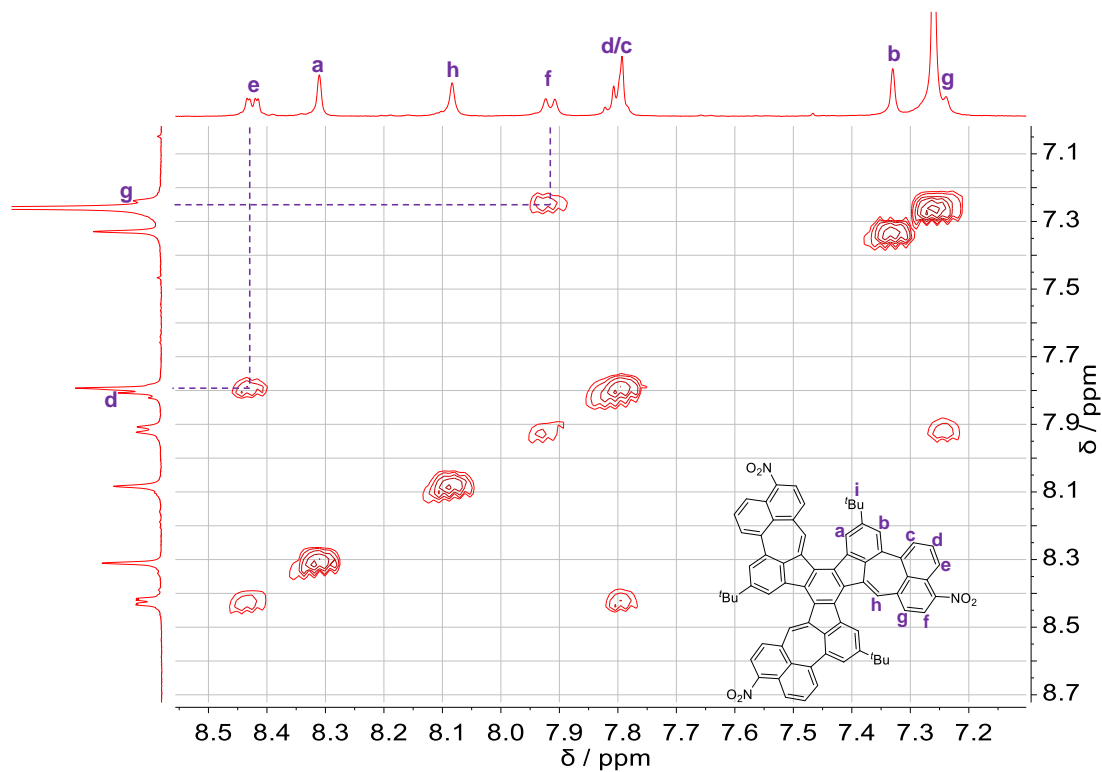


Figure 4.28.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **BTA-NO<sub>2</sub>**

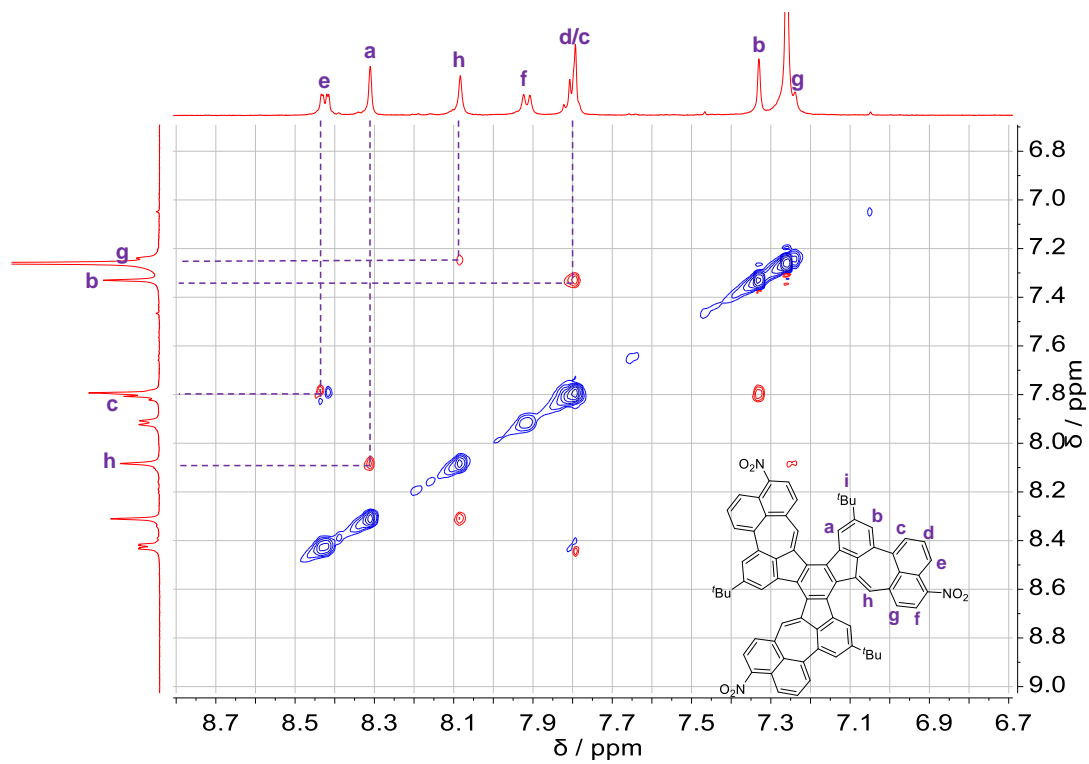
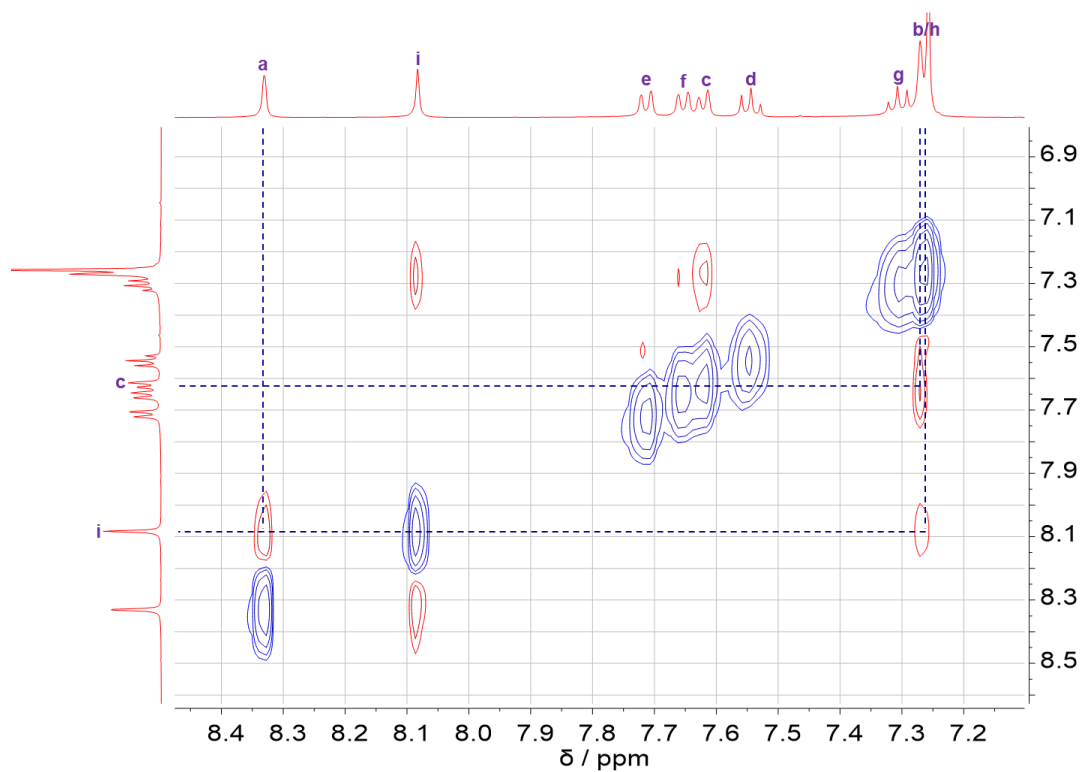
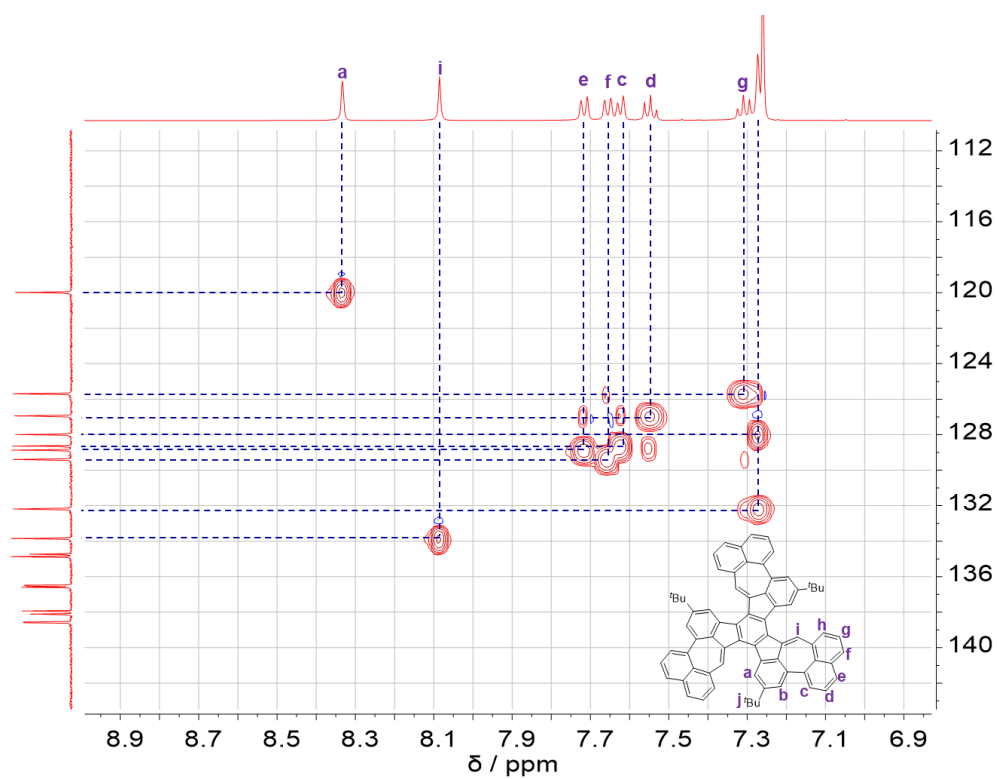


Figure 4.29.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ROESY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **BTA-NO<sub>2</sub>**

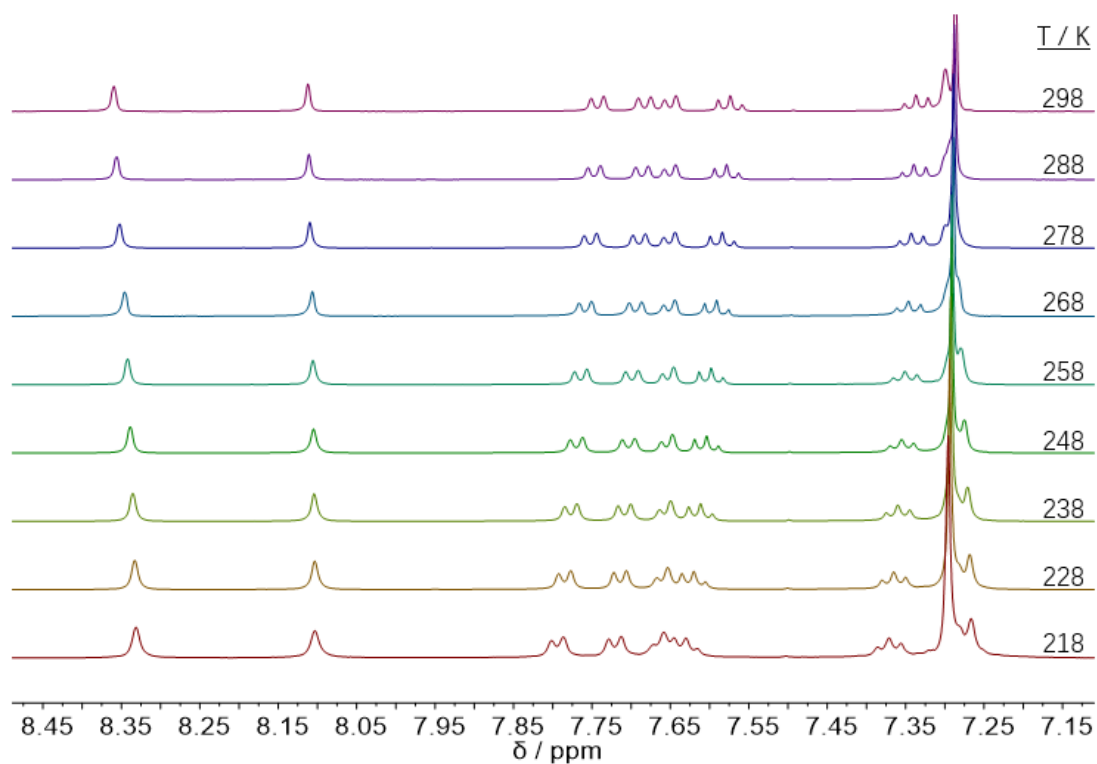


**Figure 4.30.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ROESY NMR Spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of BTA

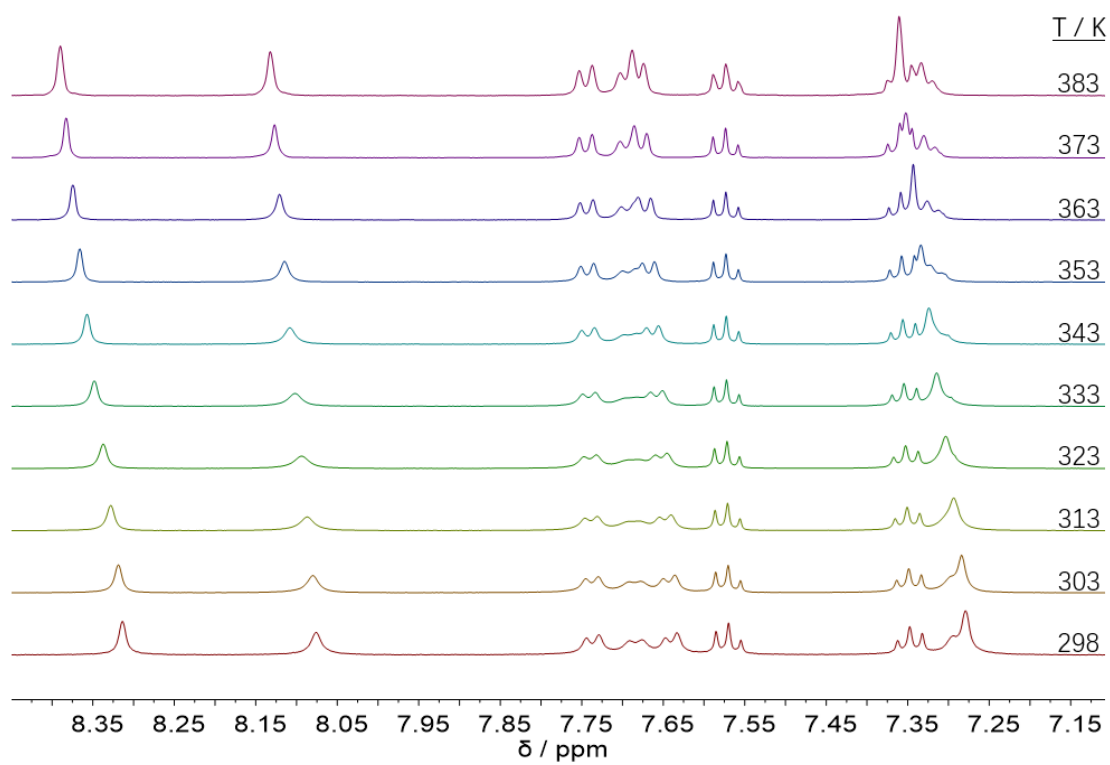


**Figure 4.31.**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of BTA

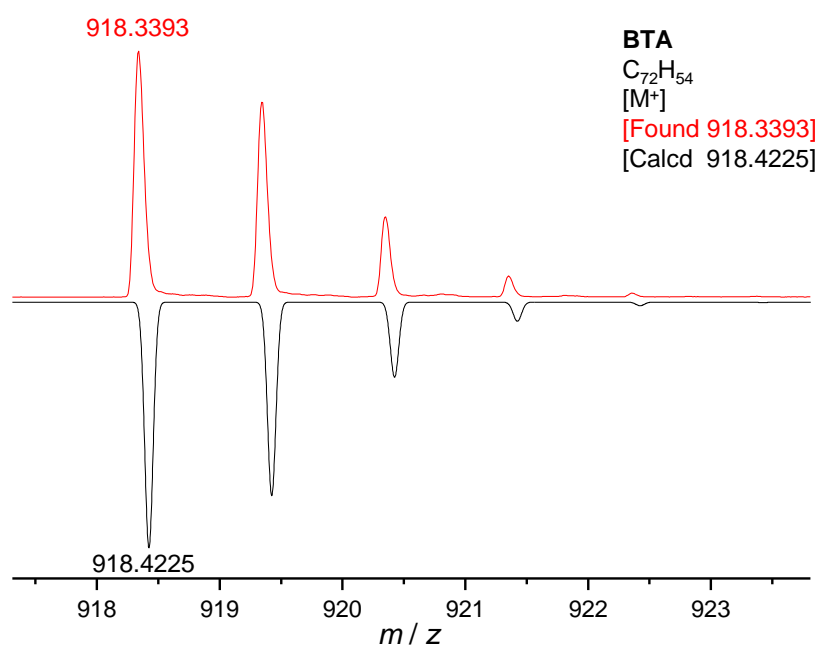




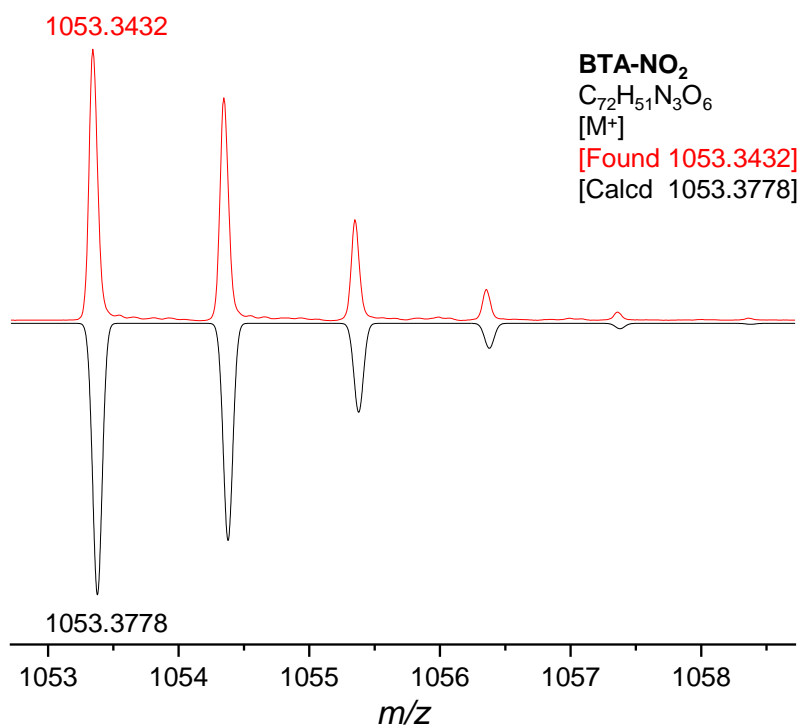
**Figure 4.32.** VT-<sup>1</sup>H NMR Spectrum of **BTA** measured in CDCl<sub>3</sub>



**Figure 4.33.** VT-<sup>1</sup>H NMR Spectrum of **BTA** measured in CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>



**Figure 4.34.** MALDI-TOF-MS Spectrum of **BTA**



**Figure 4.35.** MALDI-TOF-MS Spectrum of **BTA-NO<sub>2</sub>**

**Table 4.5.** Crystal data and structure refinement of **BTA**

Parameter	<b>BTA</b>
Empirical formula	$C_{72}H_{54}$
Molecular weight	919.22
$T / K$	200(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 21/c$
$a / \text{\AA}$	15.628(3)
$b / \text{\AA}$	15.251(3)
$c / \text{\AA}$	21.048(5)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	96.099(14)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	4988.4(19)
$Z$	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{mg mm}^{-3}$	1.224
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.522
$F(000)$	1944.0
Crystal size / $\text{mm}^3$	$0.3 \times 0.24 \times 0.1$
$2\theta$ range for data collection / $^\circ$	7.172 to 141.046
	$-19 \leq h \leq 19$
Index ranges	$-18 \leq k \leq 18$
	$-25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	53953
Independent reflections	9483 [ $R(\text{int}) = 0.0613$ ]
Data / restraints / parameters	9483 / 45 / 689
Goodness-of-fit on $F^2$	1.038
Final $R$ indexes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0435$
	$wR_2 = 0.1092$
Final $R$ indexes [all data]	$R_1 = 0.0598$
	$wR_2 = 0.1198$
Largest diff. peak / hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.24 / -0.22

**Table 4.6.** Crystal data and structure refinement of **BTA-NO<sub>2</sub>**

Parameter	<b>BTA-NO<sub>2</sub></b>
Empirical formula	C <sub>144</sub> H <sub>102</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
Molecular weight	2108.31
<i>T</i> / K	110.00
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	15.625(3)
<i>b</i> / Å	19.051(3)
<i>c</i> / Å	23.050(4)
$\alpha$ / °	94.877(5)
$\beta$ / °	99.821(5)
$\gamma$ / °	112.108(5)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	6179.6(19)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ / mg mm <sup>-3</sup>	1.133
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.072
F(000)	2208.0
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.16 × 0.13 × 0.1
2 $\theta$ range for data collection / °	3.988 to 50.054
	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Index ranges	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	105708
Independent reflections	21713 [R <sub>int</sub> = 0.1285]
Data / restraints / parameters	21713 / 476 / 1542
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.384
Final R indexes [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1381, wR <sub>2</sub> = 0.3709
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.2198, wR <sub>2</sub> = 0.4295
Largest diff. peak / hole / e Å <sup>-3</sup>	0.82 / -0.92

**Table 4.7.** Summary of the TD-DFT calculation results of **BTA**

NO	Wavelength (nm)	Osc. Strength(f)	Major contributions
1	529.3041	0.0007	H-1→LUMO (45%), HOMO→L+1 (52%)
2	<b>505.1918</b>	<b>0.1979</b>	<b>HOMO→LUMO (73%)</b>
3	504.1852	0.2703	H-1→LUMO (44%), HOMO→LUMO (14%), HOMO→L+1 (35%)
4	493.4105	0.0629	H-1→L+1 (86%)
5	471.7097	0.1352	H-2→LUMO (88%)
6	469.5481	0.1068	H-2→L+1 (87%)
7	454.6708	0.1197	HOMO→L+2 (91%)
8	449.4949	0.1094	H-1→L+2 (90%)
9	424.1821	0.0007	H-4→L+1 (11%), H-3→LUMO (12%), H-2→L+2 (66%)
10	401.5032	0.0008	H-4→LUMO (30%), H-4→L+1 (13%), H-3→LUMO (23%), H-3→L+1 (22%)

**Table 4.8.** Summary of the TD-DFT calculation results of **BTA-NO<sub>2</sub>**

NO	Wavelength (nm)	Osc. Strength(f)	Major contributions
1	570.9084	0.0	H-1→L+1 (48%), HOMO→LUMO (48%)
2	<b>547.4882</b>	<b>0.2844</b>	<b>H-1→LUMO (41%), HOMO→L+1 (41%)</b>
3	547.4882	0.2845	H-1→L+1 (41%), HOMO→LUMO (41%)
4	529.9828	0.0314	H-1→LUMO (48%), HOMO→L+1 (48%)
5	515.5911	0.3719	HOMO→L+2

---

6	515.5696	0.372	H-1→L+2 (89%)
7	503.0601	0.0676	H-2→LUMO (86%)
8	503.0601	0.0676	H-2→L+1 (86%)
9	474.6714	0.0194	H-2→L+2 (80%)
10	442.4214	0.0009	H-4→LUMO (38%), H-3→L+1 (38%), H-2→L+2 (18%)

---

#### 4.6 参考文献

- [1] Tsefrikas, V. M.; Scott, L. T. Geodesic Polyarenes by Flash Vacuum Pyrolysis. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868–4884.
- [2] Feng, X.; Pisula, W.; Müllen, K. Large polycyclic aromatic hydrocarbons: Synthesis and discotic organization. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203–2224.
- [3] Wang, X.-Y.; Yao, X.; Müllen, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the graphene era. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1099–1144.
- [4] Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K. New advances in nanographene chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643.
- [5] Kubo, T. Recent Progress in Quinoidal Singlet Biradical Molecules. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 111–122.
- [6] Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [7] Sun, Z.; Ye, Q.; Chi, C.; Wu, J. Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857–7889.
- [8] Ni, Y.; Wu, J. Diradical approach toward organic near infrared dyes. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5426–5434.
- [9] Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krashennnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- [10] Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. Azulene-Fused Linear Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Small Bandgap, High Stability, and Reversible Stimuli Responsiveness. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585–5588.

- [11] Konishi, A.; Yasuda, M. Breathing New Life into Nonalternant Hydrocarbon Chemistry: Syntheses and Properties of Polycyclic Hydrocarbons Containing Azulene, Pentalene, and Heptalene Frameworks. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 195–212.
- [12] Horii, K.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Konishi, A.; Yasuda, M. Bis-periazulene (Cyclohepta[def]fluorene) as a Nonalternant Isomer of Pyrene: Synthesis and Characterization of Its Triaryl Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 3370–3375.
- [13] Fan, Q.; Martin-Jimenez, D.; Ebeling, D.; Krug, C. K.; Brechmann, L.; Kohlmeyer, C.; Hilt, G.; Hieringer, W.; Schirmeisen, A.; Gottfried, J. M. Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17713–17720.
- [14] Ma, J.; Fu, Y.; Dmitrieva, E.; Liu, F.; Komber, H.; Hengersdorf, F.; Popov, A. A.; Weigand, J. J.; Liu, J.; Feng, X. Helical Nanographenes Containing an Azulene Unit: Synthesis, Crystal Structures, and Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637–5642.
- [15] Liu, J.; Mishra, S.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Urgel, J. I.; Fabrizio, A.; Lohr, T. G.; Ma, J.; Komber, H.; Baumgarten, M.; Corminboeuf, C.; Berger, R.; Ruffieux, P.; Müllen, K.; Fasel, R.; Feng, X. Open-Shell Nonbenzenoid Nanographenes Containing Two Pairs of Pentagonal and Heptagonal Rings. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12011–12020.
- [16] Xin, H.; Gao, X. Application of Azulene in Constructing Organic Optoelectronic Materials: New Tricks for an Old Dog. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945–956.
- [17] Mishra, S.; Lohr, T. G.; Pignedoli, C. A.; Liu, J.; Berger, R.; Urgel, J. I.; Müllen, K.; Feng, X.; Ruffieux, P.; Fasel, R. Tailoring Bond Topologies in Open-Shell Graphene Nanostructures. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11917–11927.
- [18] Lohr, T. G.; Urgel, J. I.; Eimre, K.; Liu, J.; Di Giovannantonio, M.; Mishra, S.; Berger, R.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Fasel, R.; Feng, X. On-Surface Synthesis of Non-Benzenoid Nanographenes by Oxidative Ring-Closure and Ring-Rearrangement Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13565–13572.

- [19] Konishi, A.; Morinaga, A.; Yasuda, M. Construction of Polycyclic  $\pi$ -Conjugated Systems Incorporating an Azulene Unit Following the Oxidation of 1,8-Diphenyl-9,10-bis(phenylethynyl)phenanthrene. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8548–8552.
- [20] Zhang, G.; Rominger, F.; Mastalerz, M. Fused  $\pi$ -Extended Truxenes via a Threefold Borylation as the Key Step. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3084–3093.
- [21] Zhang, X. S.; Huang, Y. Y.; Zhang, J.; Meng, W.; Peng, Q.; Kong, R.; Xiao, Z.; Liu, J.; Huang, M.; Yi, Y.; Chen, L.; Fan, Q.; Lin, G.; Liu, Z.; Zhang, G.; Jiang, L.; Zhang, D. Dicyclohepta[ijkl,uvw]rubicene with Two Pentagons and Two Heptagons as a Stable and Planar Non-benzenoid Nanographene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3529–3533.
- [22] Yang, X.; Rominger, F.; Mastalerz, M. Contorted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Two Embedded Azulene Units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17577–17582.
- [23] Konishi, A.; Horii, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Yasuda, M. Open-Shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10165–10170.
- [24] Ansems, R. B. M.; Scott, L. T. Circumtrindene: A Geodesic Dome of Molecular Dimensions. Rational Synthesis of 60 of C<sub>60</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2719–2724.
- [25] Abdourazak, A. H.; Marcinow, Z.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. Buckybowls 2. Toward the Total Synthesis of Buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>): Benz[5,6]-as-indaceno[3,2,1,8,7-mnopqr]indeno[4,3,2,1-cdef]chrysene. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6410–6411.
- [26] Kirschbaum, T.; Rominger, F.; Mastalerz, M. A Chiral Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Monkey Saddle. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270–274.
- [27] Geuenich, D.; Hess, K.; Kohler, F.; Herges, R. Anisotropy of the induced current density (ACID), a general method to quantify and visualize electronic delocalization. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.

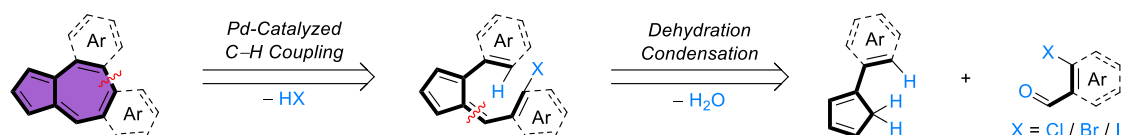


## 第五章 总结与展望

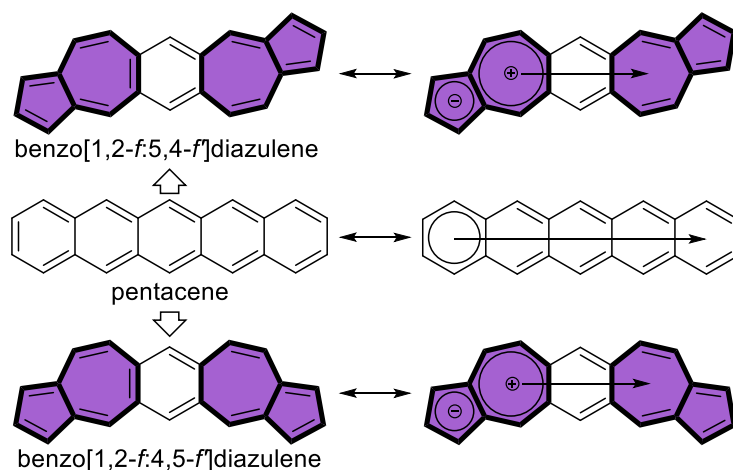
### 5.1 论文总结

在论文的前言部分，我们介绍了萹独特的结构和性质，并对含萹结构的非苯环类 PAHs 的合成及应用进行了综述。在论文的研究工作部分，我们首先通过一种新的策略合成了一系列不同长度含萹的 PAHs 结构；其次合成了含有两个萹单元的并五苯的异构体；最后通过[3+4]串联环化一步合成三个含萹单元的螺旋 PAHs，并对这些化合物的理化性质进行研究。

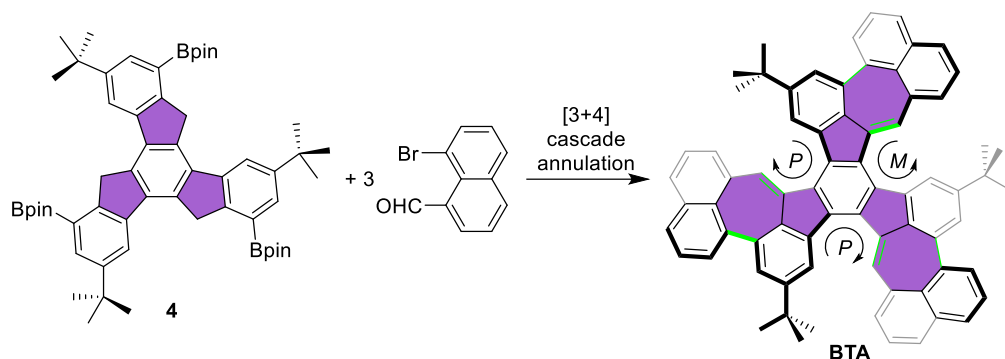
在第一部分工作中，我们通过逆合成分析发现萹骨架可以通过芳基环戊二烯和邻卤代芳基醛之间的两步[4+3]环化进行高效构建。我们选择四叔丁基苯基环戊二烯作为起始原料，通过两步反应高效合成了三种含萹的 PAHs—DBA、BDA1 和 NDA，并且表征了 DBA 和 BDA1 的单晶结构。DBA、BDA1 和 NDA 都表现出单体萹的特征性紫外吸收峰，和对三氟乙酸的特异响应性。通过理论计算研究发现，这三种化合物中的五元环芳香性都大于七元环，但小于苯环。以上研究都表明此方法是一种构建含萹结构 PAHs 的有效策略，并为以后更进一步的研究提供了一定的研究基础。



在第二部分工作中，我们使用上述[4+3]环化方式构建并比较了两种含两个萹单元的并五苯异构体，BDA1 和 BDA2。BDA1 和 BDA2 的并环方式分别为 *trans* 和 *cis* 构型，在单晶结构中均为 S 型结构，且 BDA2 存在一对外消旋体。BDA1 和 BDA2 在溶液中均表现出对酸的响应。理论计算表明 BDA1 和 BDA2 具有相似的 HOMO 能级，但 LUMO 能级有所不同。此外，它们具有相似的芳香性特征，其中五元环上显示较好的芳香性而七元环上的芳香性较弱，且在 ACID 中都表现出了全局芳香性的特征。这些研究结果为理解和设计更多的含萹结构的 PAHs 提供了实验和理论基础。



在第三部分工作中，我们以叔丁基三聚茚为模板分子，向其引入硼酸酯基团后，通过两步串联方法一锅得到含有三个萘的非苯环 PAH: **BTA**。**BTA** 有良好的溶解性和化学稳定性，在溶液中发出黄色荧光且显示了较大的托克斯位移。**BTA** 在单晶中可观察到其螺旋手性异构体，但其较低翻转能垒使我们不能通过手性拆分得到其单一手性的化合物同时，**BTA** 的萘骨架中无论是五元环还是七元环都显示了较差的芳香性。我们尝试使用  $\text{NO}\cdot\text{BF}_4$  氧化 **BTA**，得到三硝基修饰的产物 **BTA-NO<sub>2</sub>**，其在氯仿溶液中显示出 175 nm 的斯托克斯位移。



## 5.2 工作展望

萘结构作为石墨烯片段中常见的缺陷形式，不仅可以引起石墨烯片段拓扑形状的变化，同时可改变其导电性、化学稳定性以及力学等性质。在萘的发展历史长河中，有限的合成手段一直是阻碍其发展的重要因素，如何高效地在多环芳香体系中引入萘基团一直是吸引科学家们关注的科学难题。本研究工作聚焦于高效构筑复杂的含萘拓扑结构，提出了一种新的可通用的合成策略。期待此工作可以丰富合成萘的手段，并被用于各种含萘 PAHs 的高效合成，也可以为科学家们更好地理解石墨烯缺陷的物理化学性质提供理论与实验基础。

## 作者简历

王上上，男，河南商丘人，2011年9月考入河南工程学院环境工程专业学习，2015年本科毕业后进入上海电力学院环境与化学工程学院攻读硕士学位，期间的研究方向为有机光致变色分子的构建与性能研究，2018年硕士毕业后跟随刘志常研究员在西湖大学攻读博士学位，研究方向为含萘稠环芳烃的构建及其性能研究。

## 攻读博士期间发表的学术论文

1. **Wang, S.**; Tang, M.; Wu, L.; Bian, L.; Jiang, L.; Liu, J.; Tang, Z.-B.; Jiang, L.; Liu, Z.\* Linear Nonalternant Isomers of Acenes Fusing Multiple Azulene Units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205658. DOI: 10.1002/anie.202205658
2. Tang, M.; Liang, Y.; Liu, J.; Wu, L.; **Wang, S.**; Bian, L.; Jiang, L.; Tang, Z.-B.; Liu, Z.\* Mechanical Trapping and *in situ* Derivatization of the Porphodimethene Intermediate. *Mater. Today Chem.* **2022**, *24*, 100868.
3. Tang, M.; Liang, Y.; Lu, X.; Miao, X.; Jiang, L.; Liu, J.; Bian, L.; **Wang, S.**; Wu, L.; Liu, Z.\* Molecular-strain Engineering of Double-walled Tetrahedra. *Chem* **2021**, *7*, 2160–2174.
4. Wu, L.; Chen, Y.; Pei, J.; Tang, M.; **Wang, S.**; Liu, Z.\* Tetrahedron. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 834–842.
5. **Wang, S.**; Liu, Z.\* et al. One-step Synthesis of a PAH Fusing Three Azulene Units. In preparation
6. 刘志常, 王上上。含萸稠环芳烃材料及其合成方法、荧光元器件。(专利申请号: CN2022106397315)