线性十一并芳烃分子的合成、光物理与自由基性质研究

李晓慧^{1,2†}, 张建^{1†}, 王素娟^{1*}, 邓欣¹, 张春芳^{1*}, 肖金冲^{1*}

1. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002;

2. 河北农业大学理学院, 保定 071001

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: jcxiaoicas@163.com; zhangcf@hbu.edu.cn; sjwang@hbu.edu.cn

收稿日期: 2021-05-18; 接受日期: 2021-08-06; 网络版发表日期: 2021-09-07

国家自然科学基金(21672051, 11704024)、河北省杰出青年基金(B2017201072)、河北省自然科学基金(B2020201044, B2020201006)、河北省教育厅重点基金(ZD2020128)、河北省“三三三人才工程”人才培养资助基金(A201902006)和河北大学高级人才培育计划项目(521000981133)资助

摘要 开壳层并苯是一类重要的有机共轭分子, 具有独特的物理化学性质, 在有机光电转换器件与生物识别检测等领域有广阔的应用前景. 本文设计合成了对称引达省([1,2:4,5]二环戊二烯并苯, *s*-indacene)单元嵌入的十一芳环并合的芳烃分子**7a**和**7b**. 其最大吸收波长分别位于683、678 nm处, 与6,8,10,17,19,21-六苯基1.22,4.5,11.12,15.16-四苯并扭曲九并苯($\lambda_{\text{max}}=739$ nm)相比, 最大吸收波长明显蓝移, 表明分子主体骨架上引入的*s*-indacene在一定程度上影响了分子共轭. 研究还表明, 与分子**7a**相比, 含有强吸电子基团五氟苯的分子**7b**具有更好的稳定性. 此外, 通过近红外紫外可见光谱、电子自旋共振光谱和密度泛函理论计算表明, 在**7a**和**7b**二氯甲烷溶液中加入六氟磷酸银后, **7a**和**7b**均能被氧化成自由基. 此外, 分子**7a**和**7b**在受热后也能呈现明显的电子顺磁信号, 证明生成了稳定的自由基.

关键词 芳烃, 合成, 光物理性质, 自由基特性

1 引言

基于 π -共轭或非共轭体系的自由基离子作为功能层已被证实能够广泛应用于有机发光二极管(organic light-emitting diodes)、单分子结(single-molecule junctions)和有机太阳能电池(organic solar cells)等电子器件^[1~3]. 例如, Joo等^[4]合成了含有自由基的非共轭聚合物, 其导电性可达 28 S m^{-1} . Li等^[5]以制备的自由基发

射体为功能层, 构建的电致发光器件能发出波长位于710 nm的红光, 最大外量子效率为27%, 这是深红色和红外区电致发光器件报道的最高值. Wu等^[6]于2011年合成了具有开壳单线态双自由基特征的Z型七并苯. 随后, 他们又制备了包括Z型八并苯、Z型九并苯等系列分子. 研究发现, 随着Z型并苯共轭的延伸, 自由基指数逐渐增加^[7]. 研究发现, 尽管这些自由基材料中电荷位置、电子的离域性以及其自身的自旋对电荷传输

引用格式: Li X, Zhang J, Wang S, Deng X, Zhang C, Xiao J. Twistarenes with eleven linearly-annulated aromatic rings: synthesis, photophysics and radical characteristics. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1248–1258, doi: 10.1360/SSC-2021-0120

机制产生较大影响,但电荷传输机制目前仍不明确.因此,构建新型有机共轭分子,并研究其在中性和自由基态时的光物理化学性质具有重要的意义.

线型多并苯分子是一类重要的稠环芳烃(polyaromatic hydrocarbons, PAHs),可看作是石墨烯的结构片段.理论计算预测较大的多并苯分子自身或受外因诱导能形成开壳自由基^[8],在高温下可能具有超导性能和铁磁性能^[9].近年来,人们致力于构建结构多样的多并苯体系,并深入研究了该类分子的光电性能及其在有机光电器件中的潜在应用^[10-12].Chow课题组^[13]通过高温蒸镀法除去前体分子中的羰基获得了薄片型六并苯,单晶X-ray衍射分析显示六并苯分子排列成鱼骨状.随后,以六并苯单晶为功能层构建了场效应晶体管器件,空穴迁移率最高可达 $4.28\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.Wudl等^[14]通过Diels-Alder反应合成了三异丙基硅乙炔修饰的七并苯,矿物油覆盖晶体可以在室温下保存21天.Anthony等^[15]合成了三个硅乙炔功能化的九并苯分子,通过单晶X-ray衍射确定了分子的结构和空间排列,运用电子顺磁谱测试溶于2-甲基四氢呋喃中的分子在室温和115 K条件下都有明显的信号,表明其具有自由基特征.然而,该溶液在室温放置48 h后,电子顺磁信号消失,说明九并苯分子稳定性一般^[15],这进一步证明较大的并苯分子不但合成过程繁琐,而且反应活性较高.因此,具有自由基特性的稳定的多并苯分子的设计与合成极具挑战性,引起了研究人员的持续关注.

为了获得较稳定的多并苯体系,研究人员可以采

用多种方法对其主体框架进行修饰.例如,用芳硫基、烷硫基、氟基、苯基等取代基团对并苯分子主体骨架的特定位置进行选择性的修饰,可以有效提高分子的稳定性^[16];可用氮、硼、磷等杂原子替代并苯分子骨架上的 sp^2 杂化碳原子,能够在提高分子稳定性的同时调节并优化分子的光电性质^[17-19];还可利用非苯结构单元替代骨架中的苯,从而引入丰富的结构和电荷等特性(引入五元环能够形成环戊二烯基阴离子,或者引入七元环形成环庚三烯基阳离子等).Plunkett课题组^[20]合成了一系列具有较低最低未占分子轨道(LUMO)能级的环戊基[hi]蒽和双环戊基[de,mn]四并苯衍生物,实验证明该类材料具有较好的电子传输性能;此外,在并苯分子骨架上引入茈单元,可以优化分子的合成过程并能调控分子的发光性能^[21].Zhang等^[22]报道了利用多步Diels-Alder反应合成九并苯和十二并苯分子(图1),通过单晶X-ray衍射证实所得分子形成了扭曲构型.这类扭曲分子具有独特的扶手椅式(arm-chair)结构,而非锯齿形(zigzag-edge)结构.此外,由于分子内茈与侧面苯单元存在较大的空间位阻,形成的扭曲结构有效减弱了分子之间的聚集并且提高了分子的抗氧化能力.目前已报道的含有茈单元的扭曲并苯分子均呈现闭壳基态特征^[23].最近,Haley及其合作者^[24,25]制备了一系列全共轭含有对称引达省([1,2:4,5]二环戊二烯并苯, *s*-indacene)单元的芳烃分子,部分化合物的基态即具有自由基特征,可以用作有机场效应晶体管的功能层,呈现电子和空穴传输性

图1 扭曲九并苯、扭曲十二并苯与化合物7a、7b的分子结构式

Figure 1 Chemical structures of nonatwistacene, dodecatwistarene, and 7a, 7b.

能. 基于以上结果, 将*s*-indacene单元替代苯环构建稳定的线性芳烃, 并进一步研究所得分子的光物理化学性能具有重要的意义.

本文设计合成了两个包含有*s*-indacene结构单元的新型十一芳环并合的芳烃分子**7** (图1), 利用紫外可见光谱和循环伏安法及理论计算研究了其光物理化学性能. 六氟碲酸银氧化分子**7**, 在溶液和固相时均形成了稳定的自由基. 此外, 研究还发现分子**7a**和**7b**在受热后也能呈现明显的电子顺磁信号, 生成稳定的自由基.

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

核磁共振谱在Bruker-advance 600 (德国)和Q.One BUXI-1型核磁谱仪(中国)上测定, CDCl₃或者ODCB-*d*₄为溶剂. 基质辅助激光解析串联飞行时间质谱(MALDI-TOF)和高分辨率质谱用Bruker Biflex MALDI-TOF (德国)质谱仪测得. 紫外可见吸收光谱采用Shimadzu UV-3600紫外可见分光光度计(日本)测定. 热重分析(TGA)测试采用Perkin-Elmer-Pyris-6热重分析仪(美国), 在氮气(N₂)保护下测试, 扫描速度为10°C min⁻¹. 电子顺磁共振光谱采用Bruker-EMXPlus-9.5/12光谱仪(德国)测试. 将重量为5~10 mg的粉末样品密封在塑料胶囊中测试固体的磁学性能.

所有结构都使用Gaussian 09程序在(U)B3LYP/6-31G (d,p)水平上进行优化^[26]. 对所得的优化构型进行频率计算, 得到虚频的个数为零. 对开壳层自由基体系采用Datta等^[27]提出的对称性破缺密度泛函理论(DFT)方法进行了计算. 为了进一步研究紫外可见吸收光谱, 在(U)B3LYP/6-31G (d,p)水平上对**7a**和**7b**的阳离子自由基、正二价进行了含时密度泛函理论(time dependent DFT, TD-DFT)计算.

2.2 实验方法

2.2.1 化合物3的合成

将化合物**1** (639 mg, 1 mmol)、2,5-二溴对苯二甲酸二甲酯(**2**, 176 mg, 0.5 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (57 mg)和K₂CO₃ (1.38 g, 0.01 mol)溶于四氢呋喃(THF)/H₂O (v/v, 10 mL:10 mL)中, 在N₂保护下于85°C搅拌反应16 h. 冷却至室温后, 减压除去有机溶剂, 加入饱和食盐水, 用二氯甲烷(30 mL×3)萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干

燥之后过滤, 旋蒸除去有机溶剂, 粗产物经硅胶柱色谱分离, 石油醚和乙酸乙酯(v/v, 10:1)为洗脱液, 得到黄色固体**3** (559 mg, 84%). 傅里叶转换红外光谱(FT-IR, KBr): 3054, 2960, 2902, 2869, 1728, 1468, 1221, 881, 700 cm⁻¹. 核磁共振氢谱(¹H NMR, 600 MHz, CDCl₃): δ 8.19 (d, *J*=1.8 Hz, 2H), 8.16 (d, *J*=1.8 Hz, 2H), 7.92 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.87~7.85 (m, 12H), 7.65~7.53 (m, 16H), 7.50~7.44 (m, 6H), 3.69 (s, 6H), 1.15 (s, 18H), 1.14 (s, 18H). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 168.2, 147.5, 147.4, 142.8, 142.5, 141.4, 137.1, 136.6, 136.2, 133.4, 132.6, 132.5, 132.0, 131.5, 130.50, 130.48, 130.46, 130.2, 129.7, 129.50, 129.49, 127.9, 127.8, 127.7, 127., 127.0, 126.5, 126.3, 124.1, 122.5, 52.5, 34.9, 31.6. MALDI-TOF: calcd for C₉₈H₈₂O₄ [*m/z*], 1323.6; found, 1323.0.

2.2.2 化合物4的合成

将化合物**3** (397 mg, 0.3 mol)和氢氧化钾(504 mg, 9 mmol)溶解在四氢呋喃/甲醇(20 mL/3 mL)中, 在80°C下搅拌反应24 h. 冷却至室温后, 在减压下除去溶剂. 加入蒸馏水(100 mL), 洗去残留物, 然后用浓盐酸酸化, 过滤后所得沉淀物, 用甲醇重结晶得到黄色固体**4** (321 mg, 82%). FT-IR (KBr): 3453, 3047, 2953, 2896, 2865, 1741, 1685, 1214, 873, 692 cm⁻¹. MALDI-TOF: calcd for C₉₆H₇₈O₄ [*M*], 1295.6; found, 1295.5.

2.2.3 化合物6a的合成

将化合物**4** (200 mg, 0.15 mmol)和*N,N'*-羰基二咪唑(499 mg, 3 mmol)溶于无水二氯甲烷(20 mL)中, 室温下搅拌24 h. 反应后的溶液加纯水, 随后用二氯甲烷萃取三次. 减压下旋除有机相, 得到黄色固体**5**, 所得化合物**5**干燥后直接用于下一步.

将化合物**5**重新溶解于含有纯水(50 μL)和TiCl₄ (6 mL)的氯仿(20 mL)中, 110°C下搅拌反应48 h. 向冷却后的溶液中加入水(40 mL)猝灭反应, 并用二氯甲烷(30 mL×3)萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥之后过滤, 旋除溶剂, 粗品经硅胶色谱柱分离, 石油醚和二氯甲烷(v/v, 4:1)为洗脱液, 得到红色固体**6a** (50 mg, 26%). FT-IR (KBr): 3040, 2953, 2902, 2861, 1706, 1619, 1474, 1142, 873, 706 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.27 (s, 2H), 8.18 (d, *J*=1.2 Hz, 2H), 8.10 (d, *J*=1.2 Hz,

2H), 7.96 (s, 2H), 7.91 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.87 (s, 6H), 7.67~7.57 (m, 10H), 7.55~7.47 (m, 10H), 1.15 (s, 18H), 1.12 (s, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 192.3, 147.7, 147.6, 146.0, 142.11, 142.06, 141.7, 139.6, 137.4, 136.6, 135.3, 133.8, 132.5, 132.4, 132.3, 132.2, 131.6, 130.5, 129.8, 129.7, 129.2, 129.1, 128.4, 128.3, 128.0, 127.6, 127.2, 127.1, 126.0, 124.3, 124.0, 123.3, 122.9, 118.7, 117.0, 35.0, 34.9, 31.6, 31.5. MALDI-TOF (m/z): calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{74}\text{O}_2$, 1259.6; found, 1259.5. 高分辨质谱(HR-MS, m/z): calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{74}\text{O}_2$, 1259.5722; found, 1259.5716.

2.2.4 化合物7a的合成

将正丁基锂(248 μL , 2.5 M)缓慢滴加到含有3,5-双(三氟甲基)溴苯(104 μL , 0.6 mmol)的THF溶液中, -78°C 搅拌反应2 h. 将化合物6a (126 mg, 0.1 mmol)溶于THF, 缓慢滴加入上述反应液. 室温搅拌0.5 h, 然后加入饱和食盐水, 用乙醚(30 mL $\times$ 3)萃取. 有机相经无水硫酸钠干燥后, 减压除去溶剂, 得到棕色固体, 直接用于下一步反应.

将所得棕色固体、 SnCl_2 (76 mg, 0.4 mmol)和三氟乙酸(300 μL)溶于无水甲苯(20 mL)中, 65°C 下搅拌反应2 h, 溶液颜色从棕色变为绿色. 冷却至室温, 加入饱和食盐水, 混合液用二氯甲烷(30 mL $\times$ 3)萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去溶剂. 粗品经硅胶柱分离, 洗脱剂为石油醚/二氯甲烷(v/v , 3:1), 得到化合物7a (17 mg, 10%). FT-IR (KBr): 3054, 2958, 2869, 1600, 1397, 1281, 1139, 1184, 881, 790, 700 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.22 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 8.14~8.08 (m, 5H), 8.01 (t, 5H), 7.85 (s, 8H), 7.70 (s, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.61~7.51 (m, 15H), 7.44 (t, 3H), 7.36 (s, 1H), 1.13 (t, 36H). MALDI-TOF (m/z): calcd for $\text{C}_{112}\text{H}_{82}\text{F}_{12}$, 1653.6; found, 1653.8. HR-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{112}\text{H}_{82}\text{F}_{12}$, 1653.6102; found, 1653.6097.

2.2.5 化合物7b的合成

将2,3,4,5,6-五氟碘苯(194 μL , 0.66 mmol)和正丁基锂 (264 μL , 2.5 M)溶于无水四氢呋喃中, 氩气保护下, -78°C 搅拌反应2 h. 将THF (3 mL)溶解的化合物6a (138 mg, 0.11 mmol)缓慢滴加到上述反应混合物中, 室温继续搅拌反应0.5 h. 加入饱和食盐水, 乙醚(30 mL

$\times$ 3)萃取. 减压除去有机相得到棕色固体, 直接用于下一步反应.

将所得棕色固体、 SnCl_2 (83 mg, 0.44 mmol)和三氟乙酸(300 μL)溶于无水甲苯(20 mL)中, 65°C 搅拌2 h, 溶液由棕色变为绿色. 冷却至室温后加入饱和食盐水, 二氯甲烷(30 mL $\times$ 3)萃取. 有机相经无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机溶剂. 粗产品经硅胶柱分离, 洗脱剂是石油醚/二氯甲烷(v/v , 1:1), 得到化合物7b (44 mg, 26%). FT-IR (KBr): 3057, 2953, 2927, 2850, 1516, 1489, 1362, 993, 885, 704. ^1H NMR (600 MHz, ODCB-d_4 , 353 K): δ 8.17 (s, 2H), 8.10 (s, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.78 (s, 4H), 7.69 (s, 4H), 7.41~7.29 (m, 24H), 1.07 (s, 36H). MALDI-TOF (m/z): calcd for $\text{C}_{108}\text{H}_{74}\text{F}_{10}$, 1561.6; found, 1562.7. HR-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{108}\text{H}_{74}\text{F}_{10}$, 1561.5664; found, 1561.5654.

2.2.6 化合物8的合成

将四氯化钛(22 μL , 0.2 mmol)和无水吡啶(403 μL , 5 mmol)混合溶液连续滴加到含有化合物6a (63 mg, 0.05 mmol)和丙二腈(330 mg, 5 mmol)的无水氯仿(40 mL)溶液中, 回流搅拌反应36 h. 在此过程中, 每隔10 h向反应液中加入等量的吡啶、四氯化钛和丙二腈. 冷却至室温加入氯化钠水溶液, 二氯甲烷(40 mL $\times$ 3)萃取, 有机相用硫酸钠干燥, 旋蒸除去溶剂. 粗品经硅胶柱分离, 洗脱剂为石油醚/二氯甲烷(v/v , 1:4), 得到绿色固体8 (12 mg, 18%). FT-IR (KBr): 3047, 2953, 2921, 2862, 2221, 1554, 1438, 1260, 873, 800, 700 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.03 (s, 2H), 8.56 (s, 2H), 8.29 (s, 2H), 8.21 (s, 2H), 8.01 (s, 2H), 7.92 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.87 (s, 4H), 7.58~7.49 (m, 20H), 1.12 (s, 36H). MALDI-TOF (m/z): calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{74}\text{N}_4$, 1355.6; found, 1355.8. HR-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{74}\text{N}_4$, 1355.5947; found, 1355.5939.

3 结果与讨论

化合物7和8的合成路线见图2. 分子1根据文献报道合成^[28]. 化合物1与2,5-二溴对苯二甲酸二甲酯(2)通过Suzuki偶联反应, 在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下生成3. 化合物3在氢氧化钠的四氢呋喃和甲醇体系中水解得到4. 分子4与 N,N' -羰基二咪唑在无水二氯甲烷中反应生成5, 随

图2 化合物的7和8的合成路线. 箭头为分子6a/6b的异核多键相关谱(网络版彩图)

Figure 2 Synthetic routes to **7** and **8**. Arrows are the key heteronuclear multiple-bond correlation (HMBC) ($\text{C} \rightarrow \text{H}$) correlations in **6a/6b** (color online).

后, 化合物**5**直接在四氯化钛催化下反应得到红色固体**6a**. 在反应过程中有两点发现: (1) 直接用浓硫酸或多聚磷酸(PPA)作为催化剂加热不能使**4**生成**6a**; (2) 用四氯化钛催化成环过程中, 反应体系中需要微量纯水. 如果前体分子**5**过于干燥, 则生成化合物**6a**的产率下降明显, 甚至几乎得不到**6a**. 若纯水过多, 则会导致四氯化钛发生水解, 也无法得到**6a**. 经过多次条件优化, 得到了最佳配比, 即四氯化钛6 mL、氯仿20 mL、纯水50 μL . 从分子结构看, 化合物**5**进行分子内环化反应时应该得到两种异构体**6a**和**6b**. 异核多键相关(heteronuclear multiple bond correlation, HMBC)谱图显示, $\text{C}=\text{O}$ ($\delta=192.1$ ppm)与11-H ($\delta=8.24$ ppm)和13-H ($\delta=7.90$ ppm)具有重要的关联(图S20和S21, 见网络版补充材料), 这证明形成了化合物**6a**. 这可能是由于空间位阻导致形成**6b**中羰基比**6a**更困难. 将芳基锂加入到**6a**中, 所得产物与氯化亚锡继续反应生成**7a**和**7b**. 化合物**6a**与丙二腈在四氯化钛和吡啶催化下反应生成**8**.

核磁共振谱和质谱证明所得化合物**7**和**8**分子结构正确. 通过TGA表征了分子的热学性能, 结果显示**6a**、**7a**、**7b**和**8**在失重5%时的温度分别为237、265、260和508 $^{\circ}\text{C}$, 表明它们具有优良的热稳定性(图S1).

分别配置化合物**7a**、**7b**、**6a**、**8**的二氯甲烷稀溶液(1.0×10^{-5} M), 并测试了它们的紫外可见吸收光谱. 如图3所示, **7a**和**7b**呈现相似的吸收光谱, 峰值分别位于634/683 nm和627/678 nm, 与理论计算值相近(**7a**为720/744 nm, **7b**为710/728 nm), 对应最高占据轨道(HOMO)到LUMO或HOMO-1到LUMO的单电子跃迁(图S6和S7). 相比其他取代*s*-indacene衍生物^[24d, 24e], **7a**和**7b**的吸收峰因 π -共轭长度增加发生显著红移. **7b**的最大吸收峰比**7a**轻微蓝移, 这可能归因于取代基效应的差异. 化合物**8**在575/734 nm处有宽的吸收峰, 其最大吸收峰比**6a** (573 nm)红移了161 nm. 由于激发态弛豫过程中存在强非辐射过程, 化合物**6a**、**7a**、**7b**、**8**没有发射荧光. 利用紫外可见吸收光谱监测了化合物

图3 化合物6~8的紫外可见吸收光谱(溶剂为二氯甲烷, 浓度为 1.0×10^{-5} M). 插图是化合物在二氯甲烷溶液中的拍摄照片(网络版彩图)

Figure 3 Ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectra of 6–8. Insets are photographs in daylight in CH_2Cl_2 (color online).

6a、7a、7b和8的光稳定性. 如图S4, 在检测时间内, 化合物6a、7b和8的吸收光谱峰形和强度没有明显变化, 呈现良好的光稳定性, 而7a活性稍强, 稳定性稍差, 其半衰期为15.5天. 对比7a和7b的吸收谱图, 7b的较强光稳定性可能是由于其侧面引入了强吸电子五氟苯基团^[29], 从而使得7b中的电子离域更强. 使用循环伏安法测试了分子7a、7b的电化学性质, 以二茂铁为内标, 无水无氧二氯甲烷为溶剂, 电化学曲线如图S5所示. 7a和7b均呈现可逆的氧化还原曲线, 其还原峰分别在 $E_{1/2}^{\text{red}} = -1.15$ 和 -1.22 V处, 氧化峰分别在 $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.50$ 、

0.84、1.21和0.52、0.79 V处, 带隙分别是1.65和1.74 eV, 与紫外可见光谱计算的光学带隙基本一致(7a, 1.70 eV, 731 nm; 7b, 1.74 eV, 740 nm). 根据氧化还原电位, 计算7a的HOMO和LUMO能级轨道是 -5.30 和 -3.65 eV, 7b的HOMO和LUMO能级轨道是 -5.32 和 -3.58 eV. 此外, 上述结果也表明, 它们可以被氧化或还原成稳定的阳离子或阴离子.

随后, 通过密度泛函理论计算了分子的能级轨道及电子分布. 如图4所示, 分子7a和7b的HOMO能级主要位于取代的s-引达西诺[2,1-*l*:6,5-*l'*]四并苯(*s*-indaceno[2,1-*l*:6,5-*l'*]ditetraphene)结构单元上, LUMO能级主要位于取代的苯并[b]茚并[5,6]茚并[2,1-*h*]茚(*benzo*[b]benzo[5,6]indeno[2,1-*h*]fluorene)结构单元上. 带隙分别是1.75、1.79 eV, 与循环伏安法及光学带隙基本相当. *s*-indacene结构单元的核独立化学位移值均为正值, 表明其反芳香性较强. 核独立化学位移值分别是1.56 (7a)和1.17 (7b)的芳环说明其芳香性较弱.

随后, 选用六氟磷酸银(AgSbF_6)对化合物7进行了氧化处理. 如图5所示, 加入 0 、 2×10^{-5} mmol (1倍当量)、 4×10^{-5} mmol的 AgSbF_6 会使7a在634、683 nm处的初始吸收峰强度逐渐降低, 并在964/1153/1340 nm处出现新的吸收峰(图5a). 7b吸收峰的变化情况与7a相似(图5b). 这些吸收峰与TD-DFT计算的开壳层正一价自由基的紫外可见吸收峰(7a $^{+ \cdot}$ 为901/1212 nm、7b $^{+ \cdot}$ 为892/1194 nm)基本一致(图S6和S7, 表1~3), 这表明 AgSbF_6 将7a和7b氧化成了阳离子自由基7a $^{+ \cdot}$ 和7b $^{+ \cdot}$ [30].

图4 化合物7a、7b的HOMO和LUMO能级轨道对应的前线分子轨道电子云分布图, 以及核独立化学位移(NICS) (网络版彩图)

Figure 4 Calculated frontier molecular orbital profiles and nucleus-independent chemical shift (NICS) of 7a and 7b (color online).

进一步加入 AgSbF_6 后, **7a**在964、1153、1340 nm处的光强度逐渐减弱, 而在370、432 nm处的吸收峰强度逐渐增加, 这表明溶液中可能出现了二价阳离子($7a^{2+}$). 当 AgSbF_6 达到 1×10^{-3} mmol或者以上时, 吸收峰几乎不再变化(图5a). **7b**在加入 8×10^{-4} mmol甚至 2×10^{-3} mmol的 AgSbF_6 时, 在973、1158、1336 nm处的

的吸收峰几乎没有变化(图5b), 这可能是由于**7b**中存在较强的五氟苯吸电子基团使得形成阳离子自由基($7b^{\cdot+}$)比较稳定^[31]. 分子**7a**和**7b**在加入2倍当量 AgSbF_6 后溶液颜色均从绿色变为棕色(图5插图). 通过电子自旋共振(ESR)谱进一步证实形成了阳离子自由基(图6). 化合物**7a**和**7b**在二氯甲烷溶液和固体中均未出现ESR

图5 **7a** (a)和**7b** (b)滴加 AgSbF_6 后的近红外紫外可见吸收光谱. 溶剂为二氯甲烷, 溶液浓度为 1×10^{-5} M. 插图为1340 nm处吸收强度变化曲线和溶液颜色变化照片(网络版彩图)

Figure 5 Near infrared (NIR)-UV-vis absorption titration spectra of **7a** (a) and **7b** (b) upon addition of AgSbF_6 in anhydrous dichloromethane at 1×10^{-5} M. Insets are the change of absorption intensity at 1340 nm and photographs for the color changes of the solution (color online).

图6 (a, b) $7a^{\cdot+}$ 在 CH_2Cl_2 (290 K)和粉末(290 K)的ESR谱图; (c, d) $7b^{\cdot+}$ 在 CH_2Cl_2 (280 K)和粉末(280 K)中的ESR谱图. (a, c) 强度-磁场曲线; (b, d) 强度-g曲线(网络版彩图)

Figure 6 (a, b) ESR spectra of $7a^{\cdot+}$ in CH_2Cl_2 (290 K) and powder (290 K); (c, d) $7b^{\cdot+}$ in CH_2Cl_2 (280 K) and powder (280 K). (a, c) Intensity- B curves; (b, d) intensity- g curves (color online).

图 7 a (a, c)和7b (b, d)在固相加热时的ESR变化谱图(网络版彩图)

Figure 7 ESR spectra of **7a** (a, c) and **7b** (b, d) in the solid state at 373, 473 and 573 K (color online).

信号,表明它们均为闭壳结构. 当将2倍当量的 AgSbF_6 分别添加到**7a**和**7b**的二氯甲烷溶液中的时, **7a** $^{+}$ 在290 K呈现明显的ESR信号, 波谱分裂因子 $g=2.0053$ 、 2.0038 , **7b** $^{+}$ 在280 K时也呈现ESR信号, $g=2.0032$ (图6). 去除溶剂后, **7a** $^{+}$ 和**7b** $^{+}$ 的固体粉末也呈现明显的ESR信号. 这些结果表明**7a** $^{+}$ 和**7b** $^{+}$ 是以开壳自由基的形式存在的.

如图7所示, 当将固体粉末密封加热后, 也出现了明显的ESR信号, 且随着温度的升高, 信号逐渐增强. 这些结果也表明**7a**和**7b**在受热后形成了自由基, 即图S8所示的单线态双自由基. 表S5 (见网络版补充材料)所示的理论计算表明, **7a**和**7b**闭壳层单线态和开壳层单线态双自由基能量基本相同, 因而这两种物质以开壳层双自由基形式存在. 温度升高, 双自由基占比增多, 因而ESR信号增强^[32].

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

4 结论

本文设计并合成了两种新型十一个芳环线性并合的芳烃分子**7a**、**7b**, 并利用近红外紫外可见光谱、循环伏安法、热重分析法等系统研究了其光学性质、电化学性质和热力学性质. 结果显示, *s*-indacene结构单元的植入在一定程度上影响了分子的共轭, 使分子的最大吸收波长与线性九并苯相比明显蓝移. 强吸电子基团的引入有利于提升这类较大并苯衍生物的稳定性. 化合物**7a**和**7b**在加入 AgSbF_6 后, 电子自旋共振谱出现了明显的信号, 结合近红外紫外可见光谱与密度泛函理论计算分析结果, 表明体系形成了阳离子自由基. 此外, 分子**7a**和**7b**在受热后也能呈现ESR信号, 说明生成了稳定自由基. 本研究为设计并构筑新型较大线性芳烃分子及其相应的自由基材料提供了新思路.

参考文献

- (a) Demarteau J, Debuigne A, Detrembleur C. *Chem Rev*, 2019, 119: 6906–6955; (b) Wang P, Lin S, Lin Z, Peeks MD, Van Voorhis T, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10881–10889; (c) Heinze J, Frontana-Urbe BA, Ludwigs S. *Chem Rev*, 2010, 110: 4724–4771
- (a) Ratera I, Veciana J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 303–349; (b) Bujak P, Kulszewicz-Bajer I, Zagorska M, Maurel V, Wielgus I, Pron A. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8895–8999
- (a) Zhang H, Dong H, Li Y, Jiang W, Zhen Y, Jiang L, Wang Z, Chen W, Wittmann A, Hu W. *Adv Mater*, 2016, 28: 7466–7471; (b) Liu B, Yoshida T, Li X, Stępień M, Shinokubo H, Chmielewski PJ. *Angew Chem*, 2016, 128: 13336–13340; (c) Wang L, Hao W, Han Y, Shi Y, Li S, Zhang C, Xiao J. *Org Biomol Chem*, 2019, 17: 7964–7972
- Joo Y, Agarkar V, Sung SH, Savoie BM, Boudouris BW. *Science*, 2018, 359: 1391–1395
- Ai X, Evans EW, Dong S, Gillett AJ, Guo H, Chen Y, Hele TJH, Friend RH, Li F. *Nature*, 2018, 563: 536–540
- Sun Z, Huang KW, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11896–11899
- (a) Li Y, Heng WK, Lee BS, Aratani N, Zafra JL, Bao N, Lee R, Sung YM, Sun Z, Huang KW, Webster RD, López Navarrete JT, Kim D, Osuka A, Casado J, Ding J, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14913–14922; (b) Sun Z, Lee S, Park KH, Zhu X, Zhang W, Zheng B, Hu P, Zeng Z, Das S, Li Y, Chi C, Li RW, Huang KW, Ding J, Kim D, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18229–18236; (c) Huang R, Phan H, Herng TS, Hu P, Zeng W, Dong SQ, Das S, Shen Y, Ding J, Casanova D, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10323–10330
- (a) Houk KN, Lee PS, Nendel M. *J Org Chem*, 2001, 66: 5517–5521; (b) Bendikov M, Duong HM, Starkey K, Houk KN, Carter EA, Wudl F. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 7416–7417
- Kivelson S, Chapman OL. *Phys Rev B*, 1983, 28: 7236–7243
- (a) Bendikov M, Wudl F, Perepichka DF. *Chem Rev*, 2004, 104: 4891–4946; (b) Markiewicz JT, Wudl F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 28063–28085
- (a) Anthony JE. *Chem Rev*, 2006, 106: 5028–5048; (b) Zhang L, Fonari A, Liu Y, Hoyt ALM, Lee H, Granger D, Parkin S, Russell TP, Anthony JE, Brédas JL, Coropceanu V, Briseno AL. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9248–9251
- (a) Sanders SN, Kumarasamy E, Pun AB, Steigerwald ML, Sfeir MY, Campos LM. *Angew Chem*, 2016, 128: 3434–3438; (b) Pun AB, Sanders SN, Kumarasamy E, Sfeir MY, Congreve DN, Campos LM. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701416; (c) Nagata R, Nakanotani H, Potscavage Jr. WJ, Adachi C. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801484
- Watanabe M, Chang YJ, Liu SW, Chao TH, Goto K, Islam MM, Yuan CH, Tao YT, Shinmyozu T, Chow TJ. *Nat Chem*, 2012, 4: 574–578
- Chun D, Cheng Y, Wudl F. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8380–8385
- Purushothaman B, Bruzek M, Parkin SR, Miller AF, Anthony JE. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7013–7017
- (a) Kaur I, Jazdyk M, Stein NN, Prusevich P, Miller GP. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1261–1263; (b) Kaur I, Stein NN, Kopreski RP, Miller GP. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3424–3425; (c) Ye Q, Chi C. *Chem Mater*, 2014, 26: 4046–4056
- (a) Mateo-Alonso A. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6311–6324; (b) Cortizo-Lacalle D, Gozálvez C, Melle-Franco M, Mateo-Alonso A. *Nanoscale*, 2018, 10: 11297–11301; (c) Cortizo-Lacalle D, Mora-Fuentes JP, Strutyński K, Saeki A, Melle-Franco M, Mateo-Alonso A. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 703–708
- (a) Bunz UHF, Engelhart JU, Lindner BD, Schaffroth M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3810–3821; (b) Engelhart JU, Tverskoy O, Bunz UHF. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15166–15169
- (a) Gu PY, Wang Z, Zhang Q. *J Mater Chem B*, 2016, 4: 7060–7074; (b) Li J, Zhang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 28049–28062; (c) Wang Z, Gu P, Liu G, Yao H, Wu Y, Li Y, Rakesh G, Zhu J, Fu H, Zhang Q. *Chem Commun*, 2017, 53: 7772–7775; (d) Yin X, Li Y, Zhu Y, Kan Y, Li Y, Zhu D. *Org Lett*, 2011, 13: 1520–1523
- (a) Plunkett K. *Synlett*, 2013, 24: 898–902; (b) Bheemireddy SR, Ubaldo PC, Rose PW, Finke AD, Zhuang J, Wang L, Plunkett KN. *Angew Chem*, 2015, 127: 15988–15992; (c) Wood JD, Jellison JL, Finke AD, Wang L, Plunkett KN. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15783–15789
- (a) Figueira-Duarte TM, Müllen K. *Chem Rev*, 2011, 111: 7260–7314; (b) Zeng Z, Shi X, Chi C, López Navarrete JT, Casado J, Wu J. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6578–6596; (c) Gopalakrishna TY, Zeng W, Lu X, Wu J. *Chem Commun*, 2018, 54: 2186–2199; (d) Ni Y, Gopalakrishna TY, Phan H, Herng TS, Wu S, Han Y, Ding J, Wu J. *Angew Chem*, 2018, 130: 9845–9849; (e) Hu P, Lee S, Herng TS, Aratani N, Gonçalves TP, Qi Q, Shi X, Yamada H, Huang KW, Ding J, Kim D, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1065–1077

- 22 (a) Xiao J, Duong HM, Liu Y, Shi W, Ji L, Li G, Li S, Liu XW, Ma J, Wudl F, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6094–6098; (b) Chen W, Li X, Long G, Li Y, Ganguly R, Zhang M, Aratani N, Yamada H, Liu M, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 13555–13559
- 23 (a) Jin P, Song T, Xiao J, Zhang Q. *Asian J Org Chem*, 2018, 7: 2130–2146; (b) Li J, Zhang Q. *Synlett*, 2013, 24: 686–696
- 24 (a) Frederickson CK, Rose BD, Haley MM. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 977–987; (b) Dressler JJ, Zhou Z, Marshall JL, Kishi R, Takamuku S, Wei Z, Spisak SN, Nakano M, Petrukina MA, Haley MM. *Angew Chem*, 2017, 129: 15565–15569; (c) Dressler JJ, Teraoka M, Espejo GL, Kishi R, Takamuku S, Gómez-García CJ, Zakharov LN, Nakano M, Casado J, Haley MM. *Nat Chem*, 2018, 10: 1134–1140; (d) Frederickson CK, Zakharov LN, Haley MM. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16827–16838; (e) Chase DT, Fix AG, Kang SJ, Rose BD, Weber CD, Zhong Y, Zakharov LN, Lonergan MC, Nuckolls C, Haley MM. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10349–10352
- 25 (a) Shimizu A, Tobe Y. *Angew Chem*, 2011, 123: 7038–7042; (b) Sbargoud K, Mamada M, Marrot J, Tokito S, Yassar A, Frigoli M. *Chem Sci*, 2015, 6: 3402–3409
- 26 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr. JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09, revision D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010
- 27 Sadhukhan T, Hansda S, Latif IA, Datta SN. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 13151–13160
- 28 (a) Liu Z, Xiao J, Fu Q, Feng H, Zhang X, Ren T, Wang S, Ma D, Wang X, Chen H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 11136–11141; (b) Lv B, Xiao J, Zhou J, Zhang X, Duan J, Su W, Zhao J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 18998–19003
- 29 Ono K, Totani H, Hiei T, Yoshino A, Saito K, Eguchi K, Tomura M, Nishida J, Yamashita Y. *Tetrahedron*, 2007, 63: 9699–9704
- 30 (a) Melidone J, Liu J, Fu Y, Weigand JJ, Berger R, Feng X. *J Org Chem*, 2018, 83: 6633–6639; (b) Sato C, Suzuki S, Kozaki M, Okada K. *Org Lett*, 2016, 18: 1052–1055
- 31 (a) Li Y, Jia Z, Xiao S, Liu H, Li Y. *Nat Commun*, 2016, 7: 1–11; (b) Wang L, Han Y, Zhang J, Li X, Liu X, Xiao J. *Org Lett*, 2020, 22: 261–264
- 32 (a) Abe M. *Chem Rev*, 2013, 113: 7011–7088; (b) Dong S, Gopalakrishna TY, Han Y, Phan H, Tao T, Ni Y, Liu G, Chi C. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 62–66

Twistarenes with eleven linearly-annulated aromatic rings: synthesis, photophysics and radical characteristics

Xiaohui Li^{1,2†}, Jian Zhang^{1†}, Sujuan Wang^{1*}, Xin Deng¹, Chunfang Zhang^{1*}, Jinchong Xiao^{1*}

¹ College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

² Department of Chemistry, College of Science, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: jcxiaoicas@163.com; zhangcf@hbu.edu.cn; sjwang@hbu.edu.cn)

Abstract: Organic open-shell conjugated systems are of great importance because of their fascinating properties and potential applications in organic electronics and biological fields. Inspired by these features, we herein reported the synthesis and photophysics of two novel *s*-indacene-based twistarene derivatives (**7a** and **7b**) with linearly-annulated eleven aromatic rings. Both of them exhibit the blue-shift of the maximum absorption peaks of 683 nm for **7a** and 678 nm for **7b** compared with 6,8,10,17,19,21-hexaphenyl-1.22,4.5,11.12,15.16-tetrabenzonona twistacene (739 nm), which might be attributed to the incorporation of cyclopenta units that destroy the π -conjugation to a certain extent. In addition, molecule **7b** including two strong electron-withdrawing pentafluorophenyl groups displays better stability than **7a**. The radical cations were conveniently generated upon the addition of silver hexafluoroantimonate (AgSbF₆) to **7**, which was verified by NIR-UV-Vis spectra, electron spin resonance (ESR) spectroscopy and density functional theory (DFT) calculation. In addition, molecules **7a** and **7b** can also show obvious electron paramagnetic signals after heating, resulting in stable free radicals.

Keywords: arene, synthesis, photophysics, radical characteristic

doi: [10.1360/SSC-2021-0120](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0120)