硼氮杂芳香稠环化合物的合成进展与挑战

庄方东, 王婕妤*, 裴坚*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: jieyuwang@pku.edu.cn; jianpei@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-01; 接受日期: 2020-07-27; 网络版发表日期: 2020-09-28

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0204701)和国家自然科学基金(编号: 21722201, 21790360)资助项目

摘要 在芳香稠环化合物中使用B-N单键替代C=C双键是丰富和创新有机材料的有效策略。这类新化合物在性质上与其全碳的等电子体有一定的相似性, 但由于分子内偶极的存在, 使得原本等价的碳原子不再“化学等价”, 由此表现出独特的物理化学性能。大量研究表明, 硼氮杂稠环化合物在材料科学、生命科学、药物化学、催化等领域都表现出潜在的应用价值。然而合成过程中某些中间体甚至一些最终产物对水或氧气敏感导致合成上存在较大的障碍。虽然近年来硼氮杂稠环化合物的性能研究取得了长足的发展, 但对于硼氮杂共轭骨架的合成工作的研究仍非常有限。本文回顾了硼氮杂稠环化合物自首次合成以来在合成方法上取得的进展, 并指出了未来在合成上的挑战。

关键词 芳香稠环, 杂稠环, 硼氮, 合成

1 引言

芳香稠环化合物是一类由碳、氢等元素以共价键的形式所形成的具有多个芳香环的分子。分子内由碳原子或杂原子以 sp^2 杂化的形式相互结合构成大 π 共轭体系。由于分子之间存在 π - π 相互作用、静电相互作用等范德华力, 分子会形成有序堆积, 进而表现出优异的电荷传输性能。在有机光电器件(如有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)^[1]、有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET)^[2,3]、有机光伏电池(organic photovoltaic, OPV)^[4]等)、有机半导体等领域都表现出广阔的前景。

纵观有机材料的发展历史, 在芳香稠环化合物中引入杂原子, 可以利用杂原子与 π 共轭体系间的轨道

相互作用以及杂原子价键数不同的结构特点, 对整个分子基态的能级结构和激发态电荷转移能力进行调节; 同时杂原子提供的额外的分子间作用力, 有利于调控小分子的有序排列, 进而有效地调控材料的电荷传输性能。杂原子的引入还会改变分子的电子云分布情况, 调控材料的光电性能, 进而引入一些与众不同的特性^[5,6]。近年来, 使用硼原子和氮原子取代稠环化合物中的碳碳双键来调控分子性质的研究受到了广泛的关注。与碳原子相比, 硼原子少一个价层电子, 具有一个空的p轨道, 可以看作是碳正离子的等电子体; 氮原子多一个价层电子, 具有一对孤对电子, 可以看作碳负离子的等电子体。当分别使用一个硼原子和一个氮原子取代芳香稠环化合物的两个碳原子后, 可以得到全碳分子的等电子体, 由于价电子总数没有发生变化,

引用格式: Zhuang FD, Wang JY, Pei J. Recent progress and challenges in the synthesis of boron-nitrogen fused polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1205–1216, doi: 10.1360/SSC-2020-0113

因此新化合物在性质上与其全碳的等电子体具有一定的相似性(图1)。然而由于电荷分离的存在, 分子内形成硼氮偶极, 使得各个碳原子不再“化学等价”, 分子各个位置的电荷也不再均匀分布。相应地, 对分子性质也会产生一定影响, 包括电子云分布、光学性能、氧化还原电势等, 进而在材料科学、生物医学、催化、有机合成等多个领域表现出潜在的应用价值^[7-9]。

在众多硼氮杂稠环化合物结构中, 硼氮相邻的结构往往表现出较高的稳定性, 研究报道最为广泛, 但此类硼氮杂稠环化合物的合成难度仍然较大: 某些硼氮稠环化合物及中间体对水或空气敏感导致合成上存在较大的障碍。本综述关注于硼氮原子相邻的硼氮杂芳香稠环化合物, 围绕母核的合成, 总结了目前硼氮杂稠环化合物的合成策略, 希望能够对硼氮杂稠环化合物合成工作者有所启发。

2 硼氮杂稠环分子的早期合成探索

有记录的硼氮杂芳香稠环化合物最早合成于1958年, 在随后的20年时间里, 科学家们在简陋的实验条件下, 基于已有的合成方法对硼氮杂芳香稠环化合物的合成开展了大量的尝试和探索。这段时间主要的合成方法集中于硼对芳环和双键的类傅克亲电取代反应以及硼烷对双键的硼氢化还原反应, 这其中大部分工作集中于Dewar的实验室。

2.1 类傅克亲电取代反应构筑硼氮杂环

类傅克反应是目前硼氮杂稠环化合物最常用的合成方法, 通过硼试剂对芳香环或烯烃进行亲电取代反应进而合环。1958年, Dewar等^[10-12]使用该方法合成了第一例硼氮杂稠环化合物: 9,10-硼氮杂菲(图2)。他们以2-氨基联苯**1**为底物, 先与三氯化硼在苯中加热反应形成硼氮键, 得到中间体**2**。随后在路易斯酸氯化铝的催化下, 通过类傅克反应得到含有硼氮键的**3**。该硼氮

图1 碳碳双键的等电子体硼氮单键和三种硼氮杂苯(网络版彩图)

Figure 1 The isoelectronic of the carbon-carbon double bond: boron nitrogen single bond; three kinds of isomers of BN-fused benzene (color online).

键具有较高的反应活性, 可以进一步与亲核试剂发生取代反应, 得到含有对应取代基的衍生物**4**。

随后, Dewar等^[13]也尝试在双键上进行亲电取代反应。该反应不同于传统的傅克反应, 由于硼具有强的路易斯酸性, 在较为富电子的位点上发生亲电取代反应时无需额外加入路易斯酸。他们从2-乙烯基苯胺出发, 与三氯化硼反应, 无需额外加入路易斯酸催化即可成环。随后通过亲核取代反应, 得到了不同取代基取代的2,1-硼氮杂萘及其衍生物**7**。当与苯基取代的二氯化硼反应时, 也可以得到硼上苯基取代的硼氮杂萘**7c**(图3)。

基于衍生化的硼氮杂萘和硼氮杂菲, Dewar等^[14]通过格氏反应对产物进行扩环。在2-甲基-2,1-硼氮杂萘**7b**的基础上, 通过甲基锂攫取氮上的氢, 随后与1,4-二溴丁烷反应进行衍生化, 得到中间体**16**。**16**与金属镁原位生成格氏试剂并关环, 通过一步氧化芳构化得到硼氮内嵌的硼氮杂菲**18**。随后在1964年, 他们以9-甲基-9,10-硼氮杂菲为原料, 使用同样的方法合成了硼氮杂三苯**21**(图4)^[15]。

除了单位点的反应, Dewar等^[16]也尝试了以二胺为底物进行双位点的类傅克亲电取代反应(图5)。4,10-二氮杂-5,9-二硼杂萘**10**可以通过2,6-二氨基联苯**8**与三氯化硼在苯中反应, 随后通过氯化铝催化关环得到。但

图2 9,10-硼氮杂菲的合成路线(网络版彩图)

Figure 2 The synthetic route of 9,10-BN-phenanthrene (color online).

图 3 2,1-硼氮杂萘的合成路线(网络版彩图)

Figure 3 The synthetic route of 2,1-BN-naphthalene (color online).

该方法在制备3,6-二苯基-1,8-二氮杂-2,7-二硼杂蒽**12**时却遇到了困难. 由于原料**11**的两个双键上的电子云在苯环上发生了离域, 反应性变弱, 当使用与化合物**10**一样的合成条件时无法得到目标产物. 使用极性溶剂四氢萘时, 促进了傅克反应的进行, 才可以得到目标产物**12**. **10**的异构体4,9-二氮杂-5,10-二硼杂茚**15**的

合成则更为困难. 当氨基与硼试剂形成硼氮键后, 氮原子带正电成为吸电子取代基, 使得与之相连的苯环被钝化, 导致难以发生后续的亲电反应, 他们尝试了多种方法均无法得到该异构体**15**.

这一类通过硼试剂对芳环或烯烃进行亲电取代反应构筑环系的方法, 虽然对底物的电荷密度有一定的要求, 但开创了硼氮杂稠环分子合成的先河. 在之后的工作中, 此类亲电取代反应也是最为常用的方法之一.

2.2 硼氢化还原反应构筑硼氮杂环

除了Dewar等率先使用的类傅克亲电取代反应, 也有不少科学家通过硼烷对烯烃的硼氢化还原反应进行合环, 随后通过氧化芳构化反应合成硼氮杂稠环化合物. 1963年, White^[17]率先使用该方法得到了B-苯基-

图 4 4a,10a-硼氮杂菲以及硼氮杂三亚苯的合成路线(网络版彩图)

Figure 4 The synthetic route of 4a,10a-BN-phenanthrene and BN-fused triphenylene (color online).

图 5 双硼氮杂茚和双硼氮杂萘的合成(网络版彩图)

Figure 5 The synthetic routes of bis-BN-fused pyrene and bis-BN-fused anthracene (color online).

2,1-硼氮杂苯. 该方法以烯丁基胺为原料与三甲胺-苯基硼烷反应, 在形成硼氮键后通过硼烷对烯烃的还原反应得到苯基取代的硼氮杂环己烷**17**. 之后通过Pd/C脱氢芳构化得到苯基取代的硼氮杂苯**18**. 随后Dewar等^[18]通过类似的方法, 以双烯丁基胺为原料与三甲胺-甲硼烷反应, 随后脱氢芳构化得到了硼氮内嵌的硼氮萘的异构体10,9-硼氮杂萘**21**. Goubeau等^[19,20]也通过类似的方法, 合成了氮上有取代基的硼氮杂苯**24** (图6).

早期的科研工作者通过巧妙的设计合成了一系列硼氮杂稠环化合物, 包括硼氮杂萘、蒽、菲、芘、三亚苯等, 对硼氮杂稠环分子领域做出了至关重要的开创性工作. 然而由于涉及的反应往往需要高温固相反应或高温脱氢等较为严苛的反应条件, 且产率较低; 同时受限于实验条件, 缺乏对这些结构的化学及物理性质的表征, 极大地限制了硼氮杂芳香稠环化合物的发展. 在这之后的接近30年的时间里, 缺少系统性的研究, 只有少量文献对硼氮杂稠环分子进行了报道: 如Zanirato^[21]用叠氮噻吩代替氨基噻吩, 与硼试剂配位后氮气离去形成硼氮杂环. Williams等^[22-25]使用硼氮取代二苯乙烯的双键, 通过光催化电环化关环合成硼氮杂环等.

3 材料科学的发展掀起硼氮杂稠环分子合成新浪潮

硼氮杂稠环化合物的合成与表征在经历了较长时

图6 使用硼氢化还原的方法构筑硼氮杂环(网络版彩图)

Figure 6 Synthesis of BN-fused heterocycle using borohydride reduction method (color online).

间的沉寂后, 在21世纪初随着材料科学、生命科学等交叉学科的发展, 再次迎来了新生. 大量的研究发现在稠环分子中使用硼氮单键替代其等电子体碳碳双键, 在不改变分子结构和总电子数的情况下, 引入的硼氮偶极会对分子的电荷分布和分子轨道能量产生影响^[26-30]. 此外, 硼氮偶极的引入使得分子之间存在额外的偶极-偶极相互作用, 促进分子在固相下的堆积, 有利于电荷在分子间的传输, 因此在有机场效应晶体管^[31-34]、有机太阳能电池^[35-37]、有机电致发光二极管^[38-40]等有机电子学领域表现出优异的性能.

为合成相应的硼氮杂稠环以探究硼氮引入前后对材料性能的影响, 大量的合成方法和后修饰方法不断涌现, 其中最常用的仍然是Dewar等开发的类傅克亲电取代反应. 但该反应对底物的活性要求较高, 作为反应物的硼试剂种类较少, 因此近几年人们在此基础上发展了一系列改进策略.

3.1 改进的类傅克亲电取代反应

早期的类傅克反应第一步需要硼试剂先与胺基配位形成硼氮键, 这要求底物中的氮原子具有较强的亲核性, 所以大多采用一级胺为底物才能进行反应. 2011年, Nakamura等^[41]使用联苯取代的二级胺为原料, 通过一步反应同时构筑两个硼氮环. 考虑到二级胺的反应活性较弱, 该方法首先使用了丁基锂攫取胺上的氢原子, 提高了氮的亲核性, 顺利与三氯化硼形成硼氮键. 随后, 不同于Dewar的固相反应, 他们使用沸点更高、极性更大、毒性更低的甲苯代替苯作为溶剂, 在三氯化铝催化下在溶液中直接发生两步亲电反应, 得到硼氮杂二苯并**27** (图7). Cui等^[42]基于苯乙基酮亚胺衍生物合成硼氮杂苯时, 也使用了丁基锂的策略. 通过丁基锂攫取苄位的氢原子后, 底物重排形成烯胺氮负离子, 提高了与硼试剂反应的活性, 随后通过类傅克亲电取代反应构筑了1,2-硼氮杂萘的衍生物**29**.

为了解决硼试剂种类受限的问题, 2014年, Molander等^[43]使用不同取代基取代的三氟硼酸钾和四溴化硅反应, 通过硅硼交换反应原位制备不同取代基取代的二溴化硼试剂. 由于该三氟硼酸盐可以通过三氟化硼和含有对应取代基的氟代物反应来简单制备, 该方法可以用来制备硼上有不同取代基的硼氮杂稠环衍生物(图8).

图 7 使用丁基锂活化底物后关环(网络版彩图)

Figure 7 Ring closure after activation by butyllithium (color online).

图 8 使用有机氟硼酸盐合成2,1-硼氮杂萘的衍生物(网络版彩图)

Figure 8 Synthesis of 2,1-BN-naphthalenes from 2-aminostyrenes and potassium organotrifluoroborates (color online).

类傅克亲电取代反应是目前合成硼氮杂稠环化合物最为常用的方法之一,但由于硼的缺电子性,往往只能与富电子的底物反应,因此将BN单元融合到缺电子的芳香稠环骨架中极具挑战。2015年, Zhang等^[38]利用花二酰亚胺湾(bay)位极高的反应性,实现了该位点硼的取代反应,在缺电子体系上构筑了硼氮杂环(图9)。该化合物33表现出非常好的稳定性,而且还显示出对氟离子的高选择性响应。

图 9 硼氮杂花二酰亚胺的合成(网络版彩图)

Figure 9 The synthetic route of BN-fused perylene diimide (color online).

3.2 基于2-炔基苯胺的亲核加成反应制备硼氮杂稠环化合物

同样考虑到亲电反应难以发生在连接有吸电子取代基的双键上, Pei等^[44]开创性地使用具有两个正交 π 轨道的炔烃为底物合成硼氮杂萘的衍生物。炔烃由于具有正交的 π 轨道,只有一个 π 轨道的电子云会受到与之相连的芳环的影响,另一个参与反应的 π 轨道的反应性则不受影响(图10)。

使用该策略,以2-乙炔基苯胺的衍生物为底物,他们成功合成了具有不同给电子、吸电子取代基的硼氮杂萘的衍生物(图11)。该反应首先通过胺的定位作用使硼原子靠近炔烃,随后炔烃被活化,溶剂中的卤素

图 10 2-乙烯基苯胺和2-乙炔基苯胺的电子轨道图(网络版彩图)

Figure 10 Electron orbital of 2-vinylaniline and 2-ethynylaniline (color online).

离子进攻炔烃进而关环,作为亲核试剂的卤素则会保留在C4位上。因此在体系中加入不同的亲核试剂,可以在硼氮杂萘氮原子的对位引入不同的卤素取代基。该方法也实现了4号位的后修饰和衍生化。

当使用三卤化硼代替二氯苯硼烷进行关环时,首先发生一步炔烃的亲核加成反应,此时在生成的硼氮杂萘上仍存在一个硼卤键,根据硼试剂的不同,可以是硼氯键或者硼溴键。随后该硼位点可以通过原位的

图 11 基于2-乙炔基苯胺合成硼氮杂萘(网络版彩图)

Figure 11 Synthesis of BN-fused naphthalene based on 2-ethynylaniline (color online).

类傅克亲电取代反应与相邻的芳环反应生成更大的硼氮杂稠环体系(图12)。

这种以邻乙炔基苯胺的衍生物为底物的亲核加成反应, 为合成以硼氮杂萘为母核的缺电子硼氮杂芳香稠环化合物提供了一种新的思路, 同时实现的C4位的后修饰也为进一步扩充硼氮杂芳香稠环化合物的分子库提供了更多的可能性。

3.3 利用烯炔复分解反应合成硼氮杂稠环化合物

除了上述提到的两类反应, 烯炔复分解反应也常被用来合成硼氮杂稠环分子(图13)。该方法多用于合成硼氮杂萘等体积相对较小的芳香稠环分子。2000年, Ashe等^[45]使用烯丙基三丁基锡为原料, 与三氯化硼在 -78°C 发生转金属反应原位制备烯丙基取代的硼试剂, 随后与烯丙基胺反应形成硼氮键, 得到化合物49。化合

图 12 使用一锅法制备硼氮杂蒽的衍生物(网络版彩图)

Figure 12 One-pot synthesis of BN-fused anthracene derivatives (color online).

图 13 使用烯烃复分解反应制备硼氮杂苯(网络版彩图)
Figure 13 Synthesis of BN-fused benzene using ring-closing metathesis (color online).

物49可以通过蒸馏的方法进行分离。在该反应中使用苯基锂对硼位点进行保护, 以免在后续反应及后处理过程中水解变质。随后使用Grubbs催化剂进行烯烃复分解反应, 得到硼氮杂环己烯52。最后, 不同于前人用Pd/C芳构化, Ashe等^[45]以2,3-二氯-5,6-二氧对苯醌(DDQ)作为氧化剂, 在35℃下反应24 h, 通过氧化芳构化高产率地得到硼氮杂苯的衍生物。

2007年, Liu等^[46,47]在此基础上直接使用含有硼氯键的底物进行烯烃复分解反应, 成功制备了含有硼氯键的硼氮杂苯56, 并进行了一系列的衍生化。随后他们对分子58进行溴化并通过Nigishi偶联与格氏试剂的亲核取代再次构建出两个烯烃, 进而通过第二次烯烃复分解、氧化芳构化和脱保护得到硼氮杂萘的另一种异构体: 9,1-硼氮杂萘(图14)。

2017年, Liu等^[48]合成了硼氮杂萘的另一种异构体: 1,9-硼氮杂萘。该方法使用2-乙烯基吡啶为原料, 与原位制得的烯丙基二氯化硼配位。由于该配位键容易断裂难以后处理, 他们直接在体系中使用Grubbs一代催化剂通过烯烃复分解得到关环产物64, 此时硼仍然是以四配位的形式存在。通过三乙胺作碱消除一分子氯化氢后可以得到芳构化的硼氮杂萘65。最后通过

四氢铝锂还原可以得到无取代的1,9-硼氮杂萘66(图15)。

可见烯烃复分解反应是构筑共轭面积较小的硼氮杂稠环化合物的有效方法, 尤其是对于不同杂化位点的、前期较难合成的硼氮杂萘结构。然而该方法需要在底物中引入两个烯烃, 使得底物的选择相对受限, 所能构筑的环系目前也主要集中在硼氮杂苯和硼氮杂萘。

3.4 基于吡啶氮合成硼氮杂稠环化合物

上述的反应大多需要底物中有氨基存在。除氨基外, 吡啶氮由于具有一对孤对电子, 也可以与硼试剂反应, 因此也有不少以吡啶的衍生物为底物构筑硼氮杂稠环化合物的方法被报道。Liu等^[49]使用2-苄基吡啶为底物, 通过类傅克亲电取代反应构筑了10,11-硼氮杂萘70。该方法与传统的合成硼氮杂稠环化合物的亲电反应类似, 第一步是吡啶氮对硼试剂的配位作用, 随后在路易斯酸氯化铝的催化下在芳环上发生亲电取代反应, 此时的硼原子依然是4配位, 最后通过三乙胺消除一分子氯化氢芳构化得到硼氮杂萘(图16)。

2003年, Parvez等^[50]报道了以硼杂环己二烯衍生物为底物制备硼氮杂稠环化合物的方法(图17)。该方法要求硼杂底物在硼的邻位有一个三甲基硅基取代基, 同时硼上有氯取代基, 以便发生后续的消除反应。该底物与吡啶及其衍生物反应, 在硼氮键形成的同时消除三甲基氯硅烷, 进而芳构化得到硼氮杂三亚苯及其同系物。

2007年, 在该反应的基础上, 他们对底物结构进行了优化, 在吡啶氮的邻位引入炔烃, 开发了一种合成具有大共轭面积的硼氮杂稠环化合物的方法^[51]。该反应

图 14 使用烯烃复分解反应制备9,1-硼氮杂萘(网络版彩图)
Figure 14 Synthesis of 9,1-BN-fused naphthalene using ring-closing metathesis (color online).

图 15 使用烯烃复分解反应制备1,9-硼氮杂萘(网络版彩图)
Figure 15 Synthesis of 1,9-BN-fused naphthalene using ring-closing metathesis (color online).

图 16 10,11-硼氮杂蒽的合成路线(网络版彩图)
Figure 16 The synthetic route of 10,11-BN-anthracene (color online).

图 17 双硼氮杂三亚苯的合成路线(网络版彩图)
Figure 17 The synthetic route of bis-BN-fused triphenylene (color online).

的第一步仍是通过硼氮配位, 随后消除三甲基氯硅烷形成硼氮键. 之后, 空间距离较近的炔烃会进攻与硼原子相邻的较为缺电子的碳原子, 进而形成硼氮杂菲 78. 2013年, 他们以双氮杂菲为底物, 利用该合成策略

成功合成了双硼氮杂二苯并茚的衍生物 80^[52].

Parvez等^[53]也尝试使用2,6-双乙炔基吡啶为底物对两个炔烃进行关环(图18), 但是使用相同的合成方法只能得到单边关环产物 82. 通过理论计算, 发现单边关环后, 芳杂环的张力导致炔烃远离了硼原子邻位的反应位点, 因而只能得到单边关环的产物. 最后, 他们使用铂催化剂在高温下成功催化第二个炔烃发生环化, 合成了硼氮杂茚的衍生物 83.

Wang等^[54]对硼氮杂稠环化合物在光催化下的反应进行了深入的研究. 他们以2-邻甲基基吡啶的衍生物为底物, 合成了一系列具有光热活性的硼氮杂稠环化合物(图19). 2013年, 以化合物 84为底物, 通过正丁基锂攫取苄位的氢后, 与二(三甲基苯基)氟化硼或二甲基溴化硼反应, 卤素离去后, 硼与吡啶氮配位得到含有四配位硼的硼氮杂环 85. 随后在300 nm紫外光的照射下发生一步消除反应, 硼氮环芳构化得到硼氮杂菲 86^[55]. 2015年, 他们以3,3'-二甲基-2,2'-联吡啶 87为底物, 使用同样的合成方法得到了双硼氮杂茚的衍生物 89. 该化合物也表现出一定的光热互变现象.

3.5 利用扩环反应制备硼氮杂稠环化合物

还有一类硼氮杂稠环化合物可以通过扩环反应合成. 2001年, Ashe等^[56]首先利用炔烃复分解反应合成了硼氮杂环戊二烯, 随后使用二异丙基氨基锂攫取氢离子得到硼氮杂环戊二烯负离子. 该负离子随后进攻二氯甲烷, 通过类似于Katz反应的卡宾插入反应得到硼氮杂苯的衍生物 93. 通过氘试剂标记研究发现, 锂试剂进攻位置为化合物 92的C3位, 而不是C5位, 随后碳烯插入到B-C键之间形成了过渡态并得到最终产物(图20).

另一种扩环的策略是利用叠氮或偶氮对硼杂环戊二烯的插入反应. Braunschweig等^[57,58]以大位阻的硼杂环戊二烯为原料, 使用叠氮进攻硼原子, 随后γ氮插入得到硼氮杂苯环母核, 随后离去氮气形成六取代的硼氮杂苯 95 (图20). 不过该反应过渡态较为复杂, 产物形态受原料取代基位阻的影响较大.

4 新时期的挑战

2000年后, 除了在合成方法上的突破, 随着表征技术的提高, 硼氮杂芳香稠环化合物也因为优异的光电

图 18 利用炔烃环化反应制备硼氮杂稠环化合物(网络版彩图)

Figure 18 Synthesis of BN-fused PAHs by alkyne cyclization (color online).

图 19 利用光消除反应制备硼氮杂菲和硼氮杂芘(网络版彩图)

Figure 19 Synthesis of BN-fused phenanthrene and BN-fused pyrene by photoelimination reaction (color online).

性能被更多的科学家重视, 但功能导向的精准合成仍是硼氮杂稠环分子领域的难点。

在有机电子学领域, 科研工作者经过近10年的努力, 不断研究材料背后的化学原理, 提高硼氮杂稠环

分子性能。Parvez等^[53]发现硼氮内嵌的芘**83a**和全碳的芘相比, 在引入硼氮单元后, 由于硼氮偶极作用, 分子在固态下表现出反平行排列结构, 重组能降低。理论计算结果表明硼氮的引入有利于分子间电荷转移。2013

图 20 利用插入反应制备硼氮杂稠环化合物(网络版彩图)

Figure 20 Synthesis of BN-fused ring by insertion reaction (color online).

年, Pei等^[31]合成了硼氮杂四噻吩并萘**97**, 将硼氮杂稠环分子应用在有机场效应晶体管中. 2014年, Pei等^[32]合成了硼氮杂六苯并蒽衍生物**98**, 通过单晶结构解析, 结合光谱、电化学以及计算研究, 细致分析了硼氮引入稠环共轭结构中对电荷传输性能的影响, 也为自下而上合成硼氮杂石墨烯单元提供了一种有效策略. 2019年, Pei等^[59]为解决并苯类材料稳定性差的问题, 在自行开发的反应基础上, 结合炔烃加成反应和光消除反应, 成功合成了双硼氮杂并五苯的衍生物**99**. 在并五苯体系中引入硼氮单元, 解决了全碳类并苯材料对光和空气不稳定的难题, 该结构表现出非常好的光稳定性和电荷传输性能(图21).

虽然已有不少硼氮杂稠环分子被应用于器件研究, 但引入硼氮单元后对分子性能的影响仍有很多问题尚不清楚. 例如, 将全碳结构的碳碳单元替换成硼氮单元后, 体系的复杂程度显著提升, 即使是最简单的芳香稠环化合物萘, 仅取代一个硼氮键也会形成6个不同的异构体(图22). 而这些不同的异构体表现出截然不同的物理化学性质, 更何况其他更为复杂的体系^[60]. 因此, 我们亟需将硼氮单元引入后对分子物理性能、化学性能的影响研究透彻, 这样更有利于进一步设计和合成所期望的硼氮杂稠环材料.

此外, 虽然有大量的合成方法被用于硼氮杂芳香

图 21 硼氮杂稠环分子在有机场效应晶体管中的应用(网络版彩图)

Figure 21 Application of BN-fused PAHs in organic field-effect transistors (color online)

稠环化合物的合成, 但是大多数反应对底物结构要求较高, 真正被广泛使用的仍是类傅克亲电芳香取代反应, 合成上的挑战限制了硼氮杂稠环化合物领域的进一步发展. 近年来, 科研工作者们开发出越来越多的后修饰方法用于硼氮杂稠环化合物的衍生化^[61], 以硼氮杂苯、硼氮杂萘等小分子为底物, 以功能为导向, 精准合成具有大共轭骨架的硼氮杂稠环化合物将会是未来该领域的一个研究重点.

图 22 硼氮杂萘的异构体(其中灰色分子尚未报道)(网络版彩图)

Figure 22 Isomers of BN-fused naphthalene (gray molecules have not been reported) (color online).

参考文献

- 1 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 2 Wu W, Liu Y, Zhu D. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1489–1502
- 3 Wang C, Dong H, Hu W, Liu Y, Zhu D. *Chem Rev*, 2012, 112: 2208–2267
- 4 Dou L, You J, Hong Z, Xu Z, Li G, Street RA, Yang Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 6642–6671
- 5 Xiao K, Liu Y, Qi T, Zhang W, Wang F, Gao J, Qiu W, Ma Y, Cui G, Chen S, Zhan X, Yu G, Qin J, Hu W, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13281–13286
- 6 Tang ML, Okamoto T, Bao Z. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16002–16003
- 7 Bosdet MJD, Piers WE. *Can J Chem*, 2009, 87: 8–29
- 8 Giustra ZX, Liu SY. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1184–1194
- 9 Campbell PG, Marwitz AJV, Liu SY. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6074–6092
- 10 Dewar MJS, Kubba VP, Pettit R. *J Chem Sci*, 1958: 3073–3076
- 11 Dewar MJS, Kubba VP. *Tetrahedron*, 1959, 7: 213–222
- 12 Dewar MJS, Kubba VP. *J Org Chem*, 1960, 25: 1722–1724
- 13 Dewar MJS, Dietz R. *J Chem Sci*, 1959: 2728–2730
- 14 Dewar MJS, Kaneko C, Bhattacharjee MK. *J Am Chem Soc*, 1962, 84: 4884–4887
- 15 Culling GC, Dewar MJS, Marr PA. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 1125–1127
- 16 Chissick SS, Dewar MJS, Maitlis PM. *Tetrahedron Lett*, 1960, 1: 8–10
- 17 White DG. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 3634–3636
- 18 Dewar MJS, Gleicher GJ, Robinson BP. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 5698–5699
- 19 Wille H, Goubeau J. *Chem Ber*, 1972, 105: 2156–2168
- 20 Wille H, Goubeau J. *Chem Ber*, 1974, 107: 110–116
- 21 Zanirato P. *J Organomet Chem*, 1985, 293: 285–293
- 22 Gridale P, Glogowski M, Williams JLR. *J Org Chem*, 1971, 36: 3821–3824
- 23 Glogowski ME, Gridale PJ, Williams JLR, Regan TH. *J Organomet Chem*, 1973, 54: 51–60
- 24 Glogowski ME, Gridale PJ, Williams JLR, Costa L. *J Organomet Chem*, 1974, 74: 175–183
- 25 Glogowski ME, Williams JLR. *J Organomet Chem*, 1980, 195: 123–135
- 26 Wang XY, Wang JY, Pei J. *Chem Eur J*, 2015, 21: 3528–3539
- 27 Yang DT, Mellerup SK, Wang X, Lu JS, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5498–5501
- 28 Xin H, Li J, Yang X, Gao X. *J Org Chem*, 2020, 85: 70–78
- 29 Ishibashi JSA, Marshall JL, Mazière A, Lovinger GJ, Li B, Zakharov LN, Dargelos A, Graciaa A, Chrostowska A, Liu SY. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15414–15421
- 30 Zeng T, Mellerup SK, Yang D, Wang X, Wang S, Stampelcoskie K. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 2919–2927
- 31 Wang XY, Lin HR, Lei T, Yang DC, Zhuang FD, Wang JY, Yuan SC, Pei J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3117–3120
- 32 Wang XY, Zhuang FD, Wang RB, Wang XC, Cao XY, Wang JY, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3764–3767
- 33 Wang XY, Zhuang FD, Zhou X, Yang DC, Wang JY, Pei J. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 8152–8161
- 34 Wang XY, Zhuang FD, Wang JY, Pei J. *Chem Commun*, 2015, 51: 17532–17535
- 35 Zhong Z, Wang XY, Zhuang FD, Ai N, Wang J, Wang JY, Pei J, Peng J, Cao Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15420–15425
- 36 Dou C, Ding Z, Zhang Z, Xie Z, Liu J, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3648–3652
- 37 Huang T, Chen H, Feng J, Zhang A, Jiang W, He F, Wang Z. *ACS Mater Lett*, 2019, 1: 404–409
- 38 Li G, Zhao Y, Li J, Cao J, Zhu J, Sun XW, Zhang Q. *J Org Chem*, 2015, 80: 196–203
- 39 Mellerup SK, Wang S. *Trends Chem*, 2019, 1: 77–89
- 40 Huang H, Zhou Y, Wang M, Zhang J, Cao X, Wang S, Cao D, Cui C. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 10132–10137

- 41 Hatakeyama T, Hashimoto S, Seki S, Nakamura M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18614–18617
- 42 Liu X, Wu P, Li J, Cui C. *J Org Chem*, 2015, 80: 3737–3744
- 43 Wisniewski SR, Guenther CL, Argintaru OA, Molander GA. *J Org Chem*, 2014, 79: 365–378
- 44 Zhuang FD, Han JM, Tang S, Yang JH, Chen QR, Wang JY, Pei J. *Organometallics*, 2017, 36: 2479–2482
- 45 Ashe AJ, Fang AJ. *Org Lett*, 2000, 2: 2089–2091
- 46 Marwitz AJV, Abbey ER, Jenkins JT, Zakharov LN, Liu SY. *Org Lett*, 2007, 9: 4905–4908
- 47 Brown AN, Li B, Liu SY. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8932–8935
- 48 Liu Z, Ishibashi JSA, Darrigan C, Dargelos A, Chrostowska A, Li B, Vasiliu M, Dixon DA, Liu SY. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6082–6085
- 49 Ishibashi J S A, Darrigan C, Chrostowska A, Li B, Liu S Y. *Dalton Trans*, 2019, 48: 2807–2812
- 50 Emslie DJH, Piers WE, Parvez M. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 1252–1255
- 51 Bosdet MJD, Jaska CA, Piers WE, Sorensen TS, Parvez M. *Org Lett*, 2007, 9: 1395–1398
- 52 Neue B, Araneda JF, Piers WE, Parvez M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9966–9969
- 53 Bosdet M, Piers W, Sorensen T, Parvez M. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4940–4943
- 54 Wang S, Yang DT, Lu J, Shimogawa H, Gong S, Wang X, Møllerup SK, Wakamiya A, Chang YL, Yang C, Lu ZH. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 15074–15078
- 55 Lu JS, Ko SB, Walters NR, Kang Y, Sauriol F, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4544–4548
- 56 Ashe AJ, Fang X, Fang X, Kampf JW. *Organometallics*, 2001, 20: 5413–5418
- 57 Braunschweig H, Hörl C, Mailänder L, Radacki K, Wahler J. *Chem Eur J*, 2014, 20: 9858–9861
- 58 Braunschweig H, Celik MA, Hupp F, Krummenacher I, Mailänder L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 6347–6351
- 59 Zhuang F, Sun Z, Yao Z, Chen Q, Huang Z, Yang J, Wang J, Pei J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 10708–10712
- 60 Stojanović M, Baranac-Stojanović M. *New J Chem*, 2018, 42: 12968–12976
- 61 McConnell CR, Liu SY. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3436–3453

Recent progress and challenges in the synthesis of boron-nitrogen fused polycyclic aromatic hydrocarbons

Fang-Dong Zhuang, Jie-Yu Wang^{*}, Jian Pei^{*}

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

^{*}Corresponding authors (email: jieyuwang@pku.edu.cn; jianpei@pku.edu.cn)

Abstract: Using B–N single bonds to replace C=C double bonds in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is an effective strategy to enrich and innovate organic functional materials. In particular, the resulted new compounds are similar to their isoelectronic all-carbon species, however, due to the presence of dipoles in the molecule, the original carbon atoms are no longer “chemically equivalent”, leading to distinctive characteristics. A large number of studies have shown that BN-fused PAHs have potential applications in the fields of materials science, biomedical research, medicinal chemistry and catalysis. Although the performance of BN-fused PAHs has made great progress in recent years, the synthesis method of the BN ring is still very limited. The susceptibility of some intermediates and even BN-fused PAHs to water or oxidation causes huge obstacles in developing new synthesis methods. This review specifically covers the progress made in the synthesis of BN-fused PAHs and points out the future synthesis challenges.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, fused heterocycle, BN, synthesis

doi: [10.1360/SSC-2020-0113](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0113)