硅杂环戊二烯并苯有机小分子化合物研究进展

曲红梅* 蒋丽丽 陈涛 唐建可

(天津大学化工学院 系统生物工程教育部重点实验室 天津市生物制药工程重点实验室 天津 300072)

摘要 硅杂环戊二烯并苯有机小分子结构的特殊性, 赋予其独特的光电特性, 在有机光电功能材料等领域具有广阔的应用前景. 其中, 并苯的刚性共平面结构可避免构象无序性、扩大 π -共轭; 硅杂环戊二烯能够形成 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭, 可有效降低体系 LUMO 能级、提高电子亲合势. 硅杂环戊二烯并苯有机小分子主要包括苯并噻咯、硅桥联对二苯乙烯衍生物、二苯并噻咯和双硅桥联对-三联苯等. 综述了硅杂环戊二烯并苯小分子的合成方法、结构修饰、性能及应用的研究进展, 并对今后的研究方向进行了展望.

关键词 硅杂环戊二烯并苯; 硅桥联; π -共轭; 光电材料

Research Progress in Benzosilole-Containing Organic Compounds

Qu, Hongmei* Jiang, Lili Chen, Tao Tang, Jianke

(Key Laboratory of Systems Bioengineering, Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Biological and Pharmaceutical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Benzosilole-containing organic molecules have been potentially applied in opto-electronic material fields, due to their unique structural and optical characteristics. The rigid planar structures of acenes prevent conformational disorder, and extend the π -conjugation. Silacyclopentadiene can form $\sigma^*-\pi^*$ conjugation, lowering the LUMO and enhancing the electron affinity efficiently. In this review, benzosiloles, silicon-bridged stilbene derivatives, silafluorenes and bis-silicon-bridged *p*-terphenyls are focused on. The recent research progress in the synthesis, modification, properties and applications of benzosilole-containing organic compounds is summarized, and the future research of this field is also prospected.

Keywords benzosilole; silicon-bridge; π -conjugated; opto-electronic materials

有机 π -共轭化合物可以作为光电功能材料, 用于制作有机场效应晶体管 (OFET)^[1~4]、有机发光二极管 (OLED)^[5~8]、有机太阳能电池^[9~11]等诸多光电器件, 而这类材料发展的关键在于新型 π -共轭分子的研发. 其中多并环梯形 π -共轭体系具有许多优点, 如可避免构象无序性、扩大 π -共轭、增强体系荧光特性、提高载流子迁移率^[12~16]等. 例如: 有机薄膜中并五苯的场效应迁移率达 $1.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 可以和非晶硅相媲美, 它易形成分子晶体且在低温基质上能形成有序的薄膜^[17]; 在有机太阳能电池中并五苯可用做 p-型材料, 能量转化效率达 2.7%, 并五苯与 C_{60} 异质结外量子效率高达 58%, 成为太阳能电池和光电探测器领域极具前景的材料^[18].

噻咯 (Silole) 即硅杂环戊二烯, 其硅原子的环外 σ^* 轨道与丁二烯的 π^* 轨道可形成 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭, 有效降低了

体系的 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低未占轨道) 能级, 提高了电子亲合势, 从而利于电子注入和传输^[19~22], 因此噻咯及其衍生物具有独特的电子结构和光、电性质. 如 2,5-双[6'-(2',2"-二吡啶)]-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯 (PyPySPyPy) 的电子迁移率高, 比 OLED 中广泛应用的电子传输材料——三(8-羟基喹啉)铝 (Alq_3) 提高了近两个数量级^[23]. 同时噻咯还具有较高的固态发光量子效率, 如基于噻咯的有机发光二极管的外量子效率可达 8%^[24]. 硅原子对 π -共轭体系的电子结构影响较大, 如噻咯的 LUMO 能级明显低于吡咯、呋喃、噻吩、吡啶, 用噻咯作为构建单元能够得到具有独特电子结构的新型 σ -共轭和 π -共轭分子^[20].

将多并环梯形 π -共轭体系与硅杂环戊二烯结构相结合, 就形成了硅桥联并环梯形共轭体系. 李良春等^[25]

* E-mail: ququhongmei@126.com

Received December 6, 2013; revised January 19, 2014; published online February 21, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21102099).

国家自然科学基金 (No. 21102099) 资助项目.

按照分子骨架的不同,分别综述了硅桥联并环共轭体系光电功能材料的研究进展,包括有机小分子与聚合物,所涉及分子的母环中包含苯环、噻咯、噻吩、环戊二烯、硒杂环戊二烯等结构。

其中,将硅引入并苯后形成 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭结构可降低分子的 LUMO 能级,提高电子亲合势;同时利用并苯的刚性共平面结构特性,可消除构象无序性、增强固相分子间的 $\pi-\pi$ 电子相互作用、有效扩大 π -共轭、增强电子离域、降低分子势垒、利于载流子迁移。因此含有噻咯与并苯的分子可能兼具有这两类结构的优点——发光效率、载流子迁移率高等,而在有机光电子领域引起人们的广泛关注。一些学者对含有这两类结构的物质进行了综述报道:例如 Fu 等^[26]报道了可用于发光二极管和有机光伏器件基于噻咯材料的研究进展,主要涉及取代噻咯、二苯并噻咯(Silafluorene)和二噻吩并噻咯衍生物的光电性能。Corey 等^[27]对苯并噻咯(Benzosilole)和二苯并噻咯类物质的合成、表征及应用方面的研究工作进行了综述。

仅含硅杂环戊二烯和并苯两类结构的有机小分子化合物,有关其合成新方法的研究、结构修饰、性能及其在光电材料等方面的应用研究也在不断深入进行中。目前有关这类物质的合成、性能等方面专门的综述很少,因此,为了更加及时、全面、深入地理解硅杂环戊二烯并苯有机小分子的最新研究现状,本文对最近几年关于其合成、性能等方面的研究进行综述。本文所讨论的母环结构仅限于含有苯环和噻咯环,不包含其他杂环。主要按照该类物质结构由简单到复杂的顺序,依次从噻咯、苯并噻咯、硅桥联对二苯乙烯衍生物(Silicon-bridged stilbene derivatives)、二苯并噻咯和双硅桥联对三联苯(Bis-silicon-bridged *p*-terphenyls)等几方面展开综述。首先是最简单、最基本的结构——噻咯。

1 噻咯

噻咯的结构骨架如 **1** 所示。噻咯是含硅的五元环,是环戊二烯的一个碳原子被硅原子取代后得到的,其硅原子的环外 σ^* 轨道与丁二烯的 π^* 轨道可形成 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭。通过对含杂原子的环戊二烯分子进行量子化学的理论研究^[19]发现:噻咯的 LUMO 能级远远低于吡咯、噻吩、呋喃等五元环,使得其具有较强的接受电子能力,在光电材料等领域有广泛的应用。这类物质首先是由 Braye 和 Hübel^[28]合成报道的,噻咯类化合物具有独特的光、电特性,研究者对有关其合成方法、结构修饰、

性能和应用进行了广泛研究。

到目前为止,关于噻咯类物质的综述报道较多,其中很多是关于含有噻咯结构的聚合物的报道^[29-38],这些综述涉及到含噻咯聚合物的合成、性能及应用方面的研究工作,例如 Kularatne 等^[30]主要对过去十年可用于有机太阳能电池的供体-受体聚合物的研究进展进行了评述,其中包括 9,9-二烷基-2,7-茚供体-受体聚合物、2,7-吡唑供体-受体聚合物、二噻吩并噻咯供体-受体聚合物等的性能和应用。唐本忠等^[32]综述了具有聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)或聚集增强发光(AEE)性能的发光聚合物的研究进展。曹镛等^[33]对含噻咯聚合物性能和应用方面的研究工作进行了报道。Howell 等^[36]综述了一种合成方法,该方法可用于合成阻燃聚合物卤代芳基取代噻咯。曹镛等^[37]评述了可用于太阳能电池能量转化率高于 1% 的供体聚合物的研究进展。Sanchez 等^[38]报道了一种合成途径——二炔的氢化硅烷化,该方法可用于合成发光聚合物。除此之外,一些研究者如 Corey^[39]报道了噻咯类物质的合成、表征及应用方面的研究工作,包括含噻咯结构小分子和聚合物。Ohshita^[40]主要是对含二噻吩并噻咯结构单元低聚物和聚合物的合成、性能及应用方面研究工作进行了综述报道。唐本忠等^[41]综述了基于 AIE 噻咯小分子和聚合物的合成、性能及应用方面的研究工作。Moustafa 等^[42]评述了含噻咯结构半导体材料的合成、性能及光电应用方面的研究工作,包括噻咯类小分子和聚合物。而有一些报道^[44-50]是只关于噻咯类小分子物质的合成、性能及应用方面的研究工作。Ohmura^[44]主要报道了一种过渡金属催化下将硼基和硅烷基引入到不饱和有机小分子化合物中的方法,该方法也可用于合成噻咯衍生物。唐本忠等^[45]综述了具有凝胶诱导发光性能的有机发光凝胶有关研究工作,其中涉及到含有噻咯结构的有机凝胶物质。Tobisu 等^[46]报道了一种通过活化内在化学键而进行的取代反应,其中包括活化三甲基硅烷基的 C—Si 键来合成噻咯类物质的方法。但含有噻咯结构的小分子物质的研究工作仅是这几篇综述的一小部分。此外,虽然马庆宇^[47]、张运生^[48]、唐本忠^[49]和毛林燕等^[50]综述的主要对象是噻咯类物质,但涉及的研究工作较早,有一定的局限性。

本节主要集中于母环结构仅为噻咯环的小分子化合物的研究。首先是关于其合成方法及结构修饰方面的研究,马庆宇^[47]、朱林晖等^[51,52]对噻咯衍生物的合成方法以及结构修饰进行了概述。在此基础上,我们对近几年关于噻咯衍生物合成的研究报道评述如下:

反应过程如 Scheme 1 所示:以二甲基二苯乙炔基硅烷为原料,依次在 LiNaph, ZnCl₂, NCP 和 I₂ 作用下,

Scheme 1

发生分子内还原关环反应, 合成得到 2,5 位具有不同卤素取代的噻咯衍生物——2-氯-5-碘-1,1-二甲基-3,4-二苯基硅杂环戊二烯。该衍生物是制备 2,5 位具有不同官能团取代的硅杂环戊二烯的关键物质。该物质再与苯乙炔在催化剂作用下, 通过偶联反应制得 2,5 位分别为苯乙炔基和氯原子取代的 1,1-二甲基-3,4-二苯基硅杂环戊二烯^[53]。该过程反应温度较低, 条件苛刻, 要求无水无氧; 中间产物 2-氯-5-碘-1,1-二甲基-3,4-二苯基硅杂环戊二烯不稳定, 需要避光; 且反应对催化剂的活性也有一定要求; 这在一定程度上限制了其应用。

通常向 1,1 位引入甲基或苯基, 若想获得其它新型噻咯衍生物, 则需要通过在 2,3,4,5 位进行修饰, 而 2,5 位引入不同的官能团比较容易, 相关的研究报道也较多。预期 2,5 位具有噻吩基取代的噻咯衍生物具有良好的性能。汪峰等^[54]同样以二甲基二苯乙炔基硅烷为原料, 在 LiNaph 和 ZnCl₂ 作用下进行还原关环反应, 进而再与 2-溴噻吩在催化剂作用下反应生成 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-双(2'-噻吩基)噻咯(TST, **2**)所示, 收率为 56%。该合成过程要求无水无氧, 条件苛刻, 且收率较低。

2

除此之外, 还有学者以二苯乙炔为原料, 在有机锂的作用下, 得到 1,4-二锂-1,2,3,4-四苯基丁二烯, 再与不同取代的二氯硅烷发生关环反应生成 1,1 位不同取代的 2,3,4,5-四苯基噻咯。该反应要求无水无氧, 条件苛刻, 成本较高^[55,56]。

合成方法研究是噻咯研究的一个重要组成部分。合成的主要目的之一是为了研究其性能, 进而将其进行应

用。因此, 除了有关噻咯合成及修饰的报道外, 不少学者还对噻咯类物质的性能进行了实验研究, 发现了各种有趣的实验现象。例如 AIE 现象^[24], 首次由唐本忠课题组发现, 噻咯衍生物在溶液状态下不发光, 但在固态状态或纳米颗粒状态时却发出很强的光。这一现象与一般有机材料的发光行为恰恰相反, 因此, 噻咯类物质这一罕见的性能引起了大家广泛的关注。

基于 AIE 现象, 唐本忠课题组^[57]又进一步研究了噻咯衍生物的性能和在光电器件方面的应用。1,1 位取代的 2,3,4,5-四苯基噻咯在正常的室内光照条件下可观察到强烈的蓝光, 而 1,2,3,4-四苯基丁二烯却无此现象, 这是因为硅杂环戊二烯的刚性共平面结构在产生固态光致荧光现象中起到了重要作用。噻咯 1,1 位取代基可调节化合物的电子结构和性能, 苯环的诱导共轭效应使得被苯环取代的噻咯具有低的 LUMO 能级和高的发射效率。1,1 位取代基的电负性对化合物的 λ_{ab} , λ_{em} 和能隙 E_g 影响较大, 对 ϕ_F 几乎没有影响^[58]。基于 1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基噻咯的电致荧光器件在 18 V 电压下亮度达 4538 cd/m², 在 17 V 电压, 电流密度为 94 mA/cm² 下外量子效率达 0.65%, 这表明噻咯类化合物有望作为良好的荧光材料应用于有机发光二极管器件^[57]中。基于噻咯的有机发光二极管具有良好的性能, 荧光电流效率为 20 cd/A, 相当于外量子效率为 8%^[59]。

关于噻咯类物质的性能研究, 毛林燕等^[50]进行了综述报道, 随后有一些研究者也作了相关的研究。汪峰等^[54]对合成得到的噻咯衍生物 TST 进行性能实验, 研究了其在不同比例 THF 和水混合液中的紫外可见吸收光谱, 结果发现: 在 THF 中化合物 TST 在 413 nm 处有吸收峰。当混合溶液中水体积比增加到 50% 时, 吸收峰出现红移。这是由于 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-双(2'-噻吩基)噻咯(TST)发生聚集, 分子间作用所致。荧光光谱研究发现该化合物具有良好的聚集诱导发光增强效应以及低温荧光增强效应, 抑制噻咯分子内 2,3,4,5 位官能团的自由旋转可使荧光增强。TST 由于具有固态强发光的优点, 可作为发光材料应用于有机电致发光器件中。

随着对噻咯类物质研究工作的不断深入, 有关应用方面的进展也不断见诸于报道。目前噻咯衍生物在光电材料、生物传感器及化学传感器等方面的应用已有不少研究者进行综述报道, 这方面的研究进展可参见马庆宇^[47]、张运生^[48]和唐本忠等^[49]的文章。

综上所述, 我们发现合成噻咯类物质的原料局限于乙炔和二炔类, 噻咯的合成方法有限, 且操作条件苛刻, 因此探索新的、收率更高且普遍适用的官能化噻咯的合成方法依然是今后研究工作的重点。对于其结构的修饰主要集中在 1,1 位、2,5 位和 3,4 位, 一般都是苯基或

烃基取代, 尝试向 3,4 位引入其它取代基进行修饰的工作仍有待于进一步的探索, 以获得更多新的衍生物. 噻咯类衍生物良好的性能主要集中在光电材料方面, 其器件研究有一定局限性; 它们多用于发光二极管, 用于太阳能电池、场效应晶体管等方面的研究则相对较少. 因此我们应该进一步深化其在太阳能电池、场效应晶体管等方面的应用研究, 拓展其在生物检测、化学检测等领域的应用.

2 苯并噻咯

苯并噻咯即硅茛(Silaindene), 结构如 **3** 所示. 这类物质首次是由 Barton 等^[60]合成得到的.

苯并噻咯合成方法主要包括: 热诱导乙炔-亚乙烯基重排反应、分子内还原环化反应、铁催化加成环化反应、金复合物催化的分子内烯丙基转移硅烷化反应和一锅法反应即镍催化氢化硅烷化后铱催化的脱氢环化反应. 分别讨论如下:

以邻-二甲基硅烷基苯乙炔(**4**)为原料, 通过热诱导分子内乙炔-亚乙烯基重排得到 1,1-二甲基-1-硅茛(**6**). 该反应过程为: 在 800 °C 下, 化合物 **4** 热解产生化合物 **5**, 化合物 **5** 的亚乙烯基插入到 Si—H 键处得到 **6**, 收率达 84%, 如 Scheme 2 所示. 但反应温度对收率影响较大: 当温度为 700 °C 时, 收率降至 77%, 且有 **6** 的异构体产生; 当温度为 650 °C 时, 分子 **6** 的收率更低, 仅为 47%. 研究结果表明热诱导乙炔-亚乙烯基重排为合成不饱和含硅环状化合物提供了一条途径, 但该反应所需原料需要经过多步反应才能合成得到, 而且反应温度较高^[60].

Scheme 2

Yamaguchi 等^[61]以苯基-邻-(二甲基硅烷基)苯基乙炔(**7**)为原料, 在 2 equiv. LiNaph 作用下, 发生分子内乙炔部分的双电子还原, 产生双阴离子中间体, 然后再经过环化反应得到 1,1-二甲基-2-苯基硅茛(**8**), 收率仅 17%, 还生成 74% 二聚体, 具体如 Scheme 3 所示. 该反应条件简单, 操作简便, 时间短, 室温下 5 min 内即可完成, 反应原料可选用各种邻-硅烷基苯基乙炔类衍生物.

基于此方法, 他们又以含有邻-(硅烷基)苯基乙炔结构的各种 π -共轭化合物为原料反应合成了一系列含硅茛结构的 π 电子体系, 如 **9**~**11** 所示. 由此可见, 此方法可作为合成各种官能化含硅茛结构 π 电子体系的一条反应途径. 这些化合物均呈现出强烈蓝-蓝绿色荧光, 有可能作为发光材料.

Scheme 3

邻位烷基取代苯基锂或顺式烷基取代乙烯基锂在 5% Fe(acac)₃ 作用下很容易与炔烃发生加成反应. 在此基础上, Shirakawa 等^[62]运用 1 equiv. 不同烷基取代炔烃 **12** 与 1.6 equiv. 邻-(三甲基硅烷基)苯基锂(**13**), 在 5% Fe(acac)₃ 催化作用下, 依次经过加成、环化反应得到一系列苯并噻咯衍生物, **14** 过程如 Scheme 4 所示. 在低温下 **13** 与芳基炔反应得到相应取代苯并噻咯衍生物, 该反应具有高度区域选择性, 反应温度较低且产率较高. 但该反应对原料苯基锂或烯基锂的结构有一定要求, 需要苯基锂的邻位或烯基锂的顺式有烷基取代.

Scheme 4

Yamaguchi 等^[63]以 **15** 为原料, 在金复合物催化作用下, 通过分子内烯丙基转移硅烷化反应, 合成了 2 位具有不同取代的 3-烯丙基-1-硅茚(**16**), 过程如 Eq. 1 所示. 金复合物配体对反应收率影响较大, 当原料分子中 R 为丙基、催化剂配体为 2-双叔丁基膦基二联苯时, 反应收率高达 97%. 该反应操作简单, 反应温度较低, 适用性强, 但反应对原料结构中炔基上的取代基 R 有一定要求, 端炔或有较大取代基的炔烃不能进行此反应. 通过对原料中烯丙基硅烷基部分的结构调整, 可得到 γ 位烯丙基化产物, 而且该反应具有区域选择性. 他们不仅对硅茚衍生物的合成方法和结构修饰进行了研究, 而且还对合成得到的硅茚衍生物进行了荧光光谱和量子效率研究, 发现硅茚衍生物在 250 nm 紫外照射下具有荧光现象, 其中 R 为丙基的产物在 361 nm 处呈现荧光, 量子效率为 0.07.

基于此方法, 以(邻-乙炔基)苯基-异丁烯基-二甲硅烷作为反应物, 在室温条件下, 由金复合物催化反应得到 **17**. 氘标示法研究得知此反应机理是烯丙基转移硅烷化而不是烯炔的移位, 这与实验结果相一致^[64]. 上述合成方法中, 分子内还原环化反应操作简便, 反应时间短; 铁催化加成环化反应区域选择性较高, 且收率较高. 有些采用含有苯乙炔结构化合物作为原料, 但是与来源广泛, 价格更便宜的苯乙烯相比, 苯乙炔类物质不具有优势. 因此有些研究者尝试以苯乙烯衍生物为原料来合成苯并噻咯类物质.

如 Kuznetsov 等^[65]以不同取代苯乙烯为原料, 在催化剂作用下, 通过一锅法合成二氢化苯并噻咯衍生物, 如 Scheme 5 所示. 该方法首先采用镍催化苯乙烯衍生物发生氢化硅烷化反应, 所得中间产物再于铱催化作用下发生脱氢环化反应, 生成二氢化苯并噻咯衍生物.

Scheme 5

经研究发现, 以便宜易得的 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 作为催化剂进行苯乙烯氢化硅烷化时, 反应收率较高, 且具有较高区域选择性. 在第一步反应基础上, 再经过铱催化脱氢环化反应可以得到 1,1-二苯基-2,3-二氢化硅茚(**18**)所示. 该一锅法反应方法简单, 操作简便, 反应条件温和, 收率较高, 区域选择性较好, 适用性强, 该反应为合成不同官能化二氢化苯并噻咯衍生物提供了一条有效途径. 但该反应用到两种催化剂, 成本较高, 反应后期处理麻烦.

如 Scheme 6 所示, 二氢化苯并噻咯衍生物在 DDQ 作用下能够生成相应苯并噻咯衍生物.

Scheme 6

苯并噻咯类物质的研究报道多集中在合成方法和结构修饰等方面. 就反应类型来说, 这类物质的合成方法可分为五类, 各有优缺点和各自适用范围. 而按照原料类型则可分为苯乙炔和苯乙烯类, 以来源广泛的苯乙烯类衍生物作为原料的研究报道相对还比较少. 目前关于苯并噻咯类物质的研究还很有限, 我们应当加强对这类化合物的研究, 选择更加价廉易得的苯乙烯类物质作为反应原料, 寻找成本更低、操作更简便的合成途径. 而目前鲜见有关它们性能和应用方面的研究报道, 因此加强性能研究, 合成具备良好光电性能的材料, 应用于光电器件等领域将是我们今后工作的重点.

3 硅桥联对二苯乙烯衍生物

硅桥联对二苯乙烯衍生物的骨架结构为 5,10-二硅茚并[2,1-a]茚(**19**)所示, 是由 Barton 等^[66]于 1997 年首次报道的, 他们合成得到的 5,5,10,10-四甲基-5,10-二硅茚并[2,1-a]茚(**20**), 具有强烈蓝色荧光, 因此有望作为蓝色发光材料.

一些学者对硅桥联对二苯乙烯衍生物进行了研究

报道. 其中 Yamaguchi 小组^[67]在此方面做了许多工作. 如 Eq. 2 所示, 以双(邻-二甲基硅烷基)-二苯基乙炔为起始原料, 在 4 equiv. 还原剂 LiNaph 作用下, 乙炔部分发生分子内双电子还原, 产生一个双阴离子中间体, 然后再经过双环化反应, 最终用碘来淬灭, 得到如分子 **20** 所示产物, 收率 71%. 该方法操作简便, 反应时间较短, 在室温下 5 min 内即可完成, 收率高, 实用性强, 可用于合成硅桥联对二苯乙烯衍生物.

Scheme 7

基于此方法, 他们^[67]又以 **21** 为起始原料, 在 8 equiv. 还原剂 LiNaph 作用下, 室温反应得到第一个四硅桥联衍生物 **22**, 反应过程如 Scheme 7 所示. 该产物为亮黄色固体, 收率高达 91%. 但该反应需要耗费大量还原剂和碘, 这在一定程度上限制了其应用.

Scheme 7

他们不仅研究了硅桥联对二苯乙烯衍生物的合成方法, 而且还成功运用此方法得到了一系列新型硅桥联对二苯乙烯衍生物. 此外, 还对所得衍生物进行了 X 射线晶体学分析, 研究了吸收、荧光光谱以及量子效率等光物理性能, 探讨了分子结构与性能之间的内在关系. 其中, **22** 具有高度共平面结构, 且中心苯环和外侧苯环的二面角仅为 3.9°, 整个分子为 π 共轭体系. 由于硅原子的引入, 与相应碳类似物 **23** 相比, **20** 的吸收峰和发射峰均向长波方向分别移动 40 和 60 nm. **20** 激发态辐射衰变过程较慢, 它的荧光量子效率为 0.58, 比分子 **23** 略低. 与四个环的 **20** 相比, 7 个环的分子 **22** 由于 π 共轭的扩大, 吸收峰和发射峰均分别向长波方向移动了 64 和

47 nm, 然而荧光量子效率却几乎没有发生变化, 为 0.50. 研究可以观察到 **22** 能够发出强烈的蓝绿色荧光, 因此该分子是一种具有潜在应用价值的发光材料.

除此之外, 徐彩虹等^[68]也对硅桥联对二苯乙烯衍生物的合成方法进行了研究, 如 Scheme 8 所示, 他们将双(邻-硅烷基苯基)乙炔的合成和其自身的分子内还原环化反应结合在一起, 获得了一条新型合成路线——一锅法反应. 采用此法, 以双(邻-溴苯)乙炔衍生物 **24** 为原料, 合成了硅桥联对二苯乙烯衍生物 **25**. 以双(邻-溴苯)乙炔衍生物为原料, 该一锅法反应的收率与两步法反应总收率相当, 这说明分子内还原双环化反应对反应条件要求不高, 第一步反应产生的一些杂质对硅桥联对二苯乙烯衍生物的收率几乎没有影响.

Scheme 8

除了硅桥联对二苯乙烯衍生物合成方法的研究之外, 还有一些学者对它们的性能进行了研究报道. 例如 Kan 等^[69]进行了量子化学研究, 探讨了电子结构对分子吸收、发射性能的影响. 他们采用杂化密度泛函(B3LYP)在基组 6-31G(d)水平上对 **20** 和相应碳类似物 **23** 的基态几何结构进行优化, 描述了它们的前线分子轨道. 研究发现 **20** 的 LUMO 能级比 **23** 低 0.46 eV, HOMO 能级仅比 **23** 的略低 0.14 eV, 这样 **20** 具有更小的 HOMO-LUMO 能隙. 这是由于硅原子的引入, 扩大了 π 共轭, 有效降低了分子 LUMO 能级, 而对 HOMO 能级几乎没有影响, 从而缩小了分子的 HOMO-LUMO 能隙. 电离能(IP)和电子亲和能(EA)计算结果表明: 硅桥联对二苯乙烯衍生物比相应碳类似物具有更强的捕获电子能力. 由此可见, 硅桥联对二苯乙烯衍生物有作为电子传输材料应用的潜质. 他们又运用 Hartree-Fock 单组态相互作用方法(CIS)、含时密度泛函理论(TD-

DFT)和 Zemer 间微分重叠方法(ZINDO)研究了有关物质的吸收和荧光光谱, 结果发现, 与相应碳类似物 **23** 相比, 硅桥联对二苯乙烯衍生物 **20** 的吸收和发射峰均向长波方向分别移动了 45 和 85 nm, 发光颜色位于蓝色区域. 预期可通过引入硅原子, 从而获得具有较长波段的化合物; 四硅桥联对二苯乙烯衍生物 **22** 强烈的蓝绿色荧光^[67]恰好证实了这一构想. 上述有关硅桥联对二苯乙烯衍生物性能的理论研究, 为我们获得新型电子传输材料及发光材料提供了一定的思路和指导.

综上所述, 关于硅桥联对二苯乙烯衍生物的研究报道还很少. 有关合成方法也比较有限, 主要是双(邻-硅烷基苯基)乙炔类物质的还原环化反应, 尽管该方法操作简便, 反应时间较短, 但需要耗用大量的还原剂 LiNaph 和碘. 因此, 我们应该继续致力于研究成本更低, 收率更高的反应条件, 同时开发新的合成方法. 不仅限于乙炔类物质, 还应尝试其它诸如乙烯类物质等原料, 获得更多新型硅桥联对二苯乙烯衍生物. 值得注意的是目前有关这类物质性能的研究少之又少, 更是鲜见将其应用于器件等方面的研究报道, 因此更加值得深入研究.

4 二苯并噻咯

二苯并噻咯即硅杂茚或硅茚, 结构如 **26** 所示. 它是最简单的硅桥联并苯联苯共轭体系, 是二苯并环戊二烯(简称茚)的类似物. 茚衍生物由于具有良好的电子和光学性能、较高的热、化学稳定性以及容易制得等优点, 目前已经得到了广泛地研究^[70~72]. 硅茚相当于茚的 9 位碳原子被硅原子取代所得, 噻咯环位于分子的中间位置, 引入硅原子后环外 σ^* 轨道与丁二烯的 π^* 轨道可形成 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭, 可有效降低体系 LUMO 能级, 利于电子注入传输, 从而赋予此类物质较高的电子和光学性能, 有可能作为电子传输材料、发光材料等, 在 OLED、太阳能电池等方面具有一定应用前景. 它们最早是由 Gilman 等^[73]于 1955 年报道. 自此之后, 围绕其合成、结构修饰和性能等方面的研究不断见诸于报道.

目前关于二苯并噻咯类物质的报道主要集中在基于硅茚的聚合物研究等方面, 如曹镛等^[74]综述了含噻咯聚合物的合成和光电性质, 其中包括基于二苯并噻咯的聚合物; Beaupré 等^[75]对用于太阳能电池和发白光二极管的基于桥联亚苯基共轭聚合物的合成和表征进行了综述报道, 其中包括基于 2,7-二苯并噻咯的聚合物.

但是, 最近几年也出现了一些关于二苯并噻咯类小分子物质的综述报道, 如 Fui 等^[26]的综述主要是关于硅茚类物质的光电性能; Corey^[27]的综述包括二苯并噻咯类小分子物质. 但是这些综述报道都各有侧重, 有一定的局限性, 因此, 本节拟对二苯并噻咯类小分子物质的相关研究进行综述, 主要包括它们的合成方法、结构修饰以及相关性能研究.

化合物的性能是由其结构决定的, 而结构则是通过不同方法合成和修饰得到的, 因此研究化合物的合成方法以及结构修饰对进一步研究其性能和应用具有重要意义. 到目前为止, 二苯并噻咯小分子的合成方法还比较有限, 主要包括卤素-金属交换后再环化的反应、过渡金属催化反应、分子内硅-Friedel-Crafts 反应和金属铈催化 Si—H 键和 C—H 键双活化脱氢反应. 分别讨论如下:

如 Scheme 9 所示, Gilman 等^[73]以 2,2'-二溴联苯为原料, 在 2 equiv. 正丁基锂作用下, 卤素与锂发生交换, 得到 2,2'-二锂联苯. 然后再与等量二苯基二氯硅烷环化反应合成 9,9-二苯基二苯并噻咯(**27**). 该反应操作条件苛刻, 分离纯化比较困难且收率较低. 进一步研究发现: 与相应碳类似物相比, 该物质不仅熔点较低, 而且气化温度更高, 表明该物质具有较好的热稳定性.

Scheme 9

随后他们又运用同样方法合成得到 2,2'-二锂联苯, 进而与具有不同取代的二氯硅烷或三氯硅烷环化反应得到不同官能化二苯并噻咯衍生物^[76]. 当与不同取代二氯硅烷反应时, 产物收率较低; 但当与三氯硅烷反应时, 得到官能化二苯并噻咯衍生物 **28**, 收率较高. 当三氯硅烷取代基为正十二烷或苯基时, 产物纯度很高, 尤其是当取代基为苯基时, 回流状态下将 2,2'-二锂联苯滴加到苯基三氯硅烷中, 可得纯度很高的产物; 所得产物进一步与适当有机锂试剂反应可获得不对称取代二苯并噻咯衍生物. 基于此方法, 同样可以合成得到 9,9-二苯基硅茚, 收率为 70%. 这证实了对于具有对称取代基二苯并噻咯衍生物的合成, 该两步反应方法比上述一步反应^[73]效果更好, 收率更高. 该方法可用于获得硅原子上具有不同取代基的二苯并噻咯衍生物. 研究还发现运

用该方法得到的一些具有不对称取代基大分子量二苯并噻咯衍生物的气化温度较高, 可达 450 °C, 稳定性较好, 有可能作为高温下的润滑剂或液压油使用, 但该反应同样具有操作条件苛刻等不足.

基于此方法, 有学者对化合物的结构进行了修饰, 得到了一些 2,7 位官能化二苯并噻咯衍生物. 例如 Chan 等^[77]以 1,4-二溴-2-硝基苯为原料, 经过三步反应得到 2,2'-二溴-4,4'-二溴联苯, 再通过卤素-金属交换后再环化的反应, 最终得到一种二苯并噻咯衍生物 **29**, 收率 52%. **29** 进一步双锂化再硼化反应后得到另一硅茆衍生物 **30**. 这些 2,7-官能化二苯并噻咯衍生物的合成为进一步合成具有高能隙的发光聚合物提供了一条途径. Huang 等^[78]以邻联茴香胺为原料, 通过 Sandmeyer 反应和碘代反应得到 6,6'-二溴-4,4'-二溴-3,3'-二甲氧基联苯, 总收率达 93%. 进一步经过卤素-金属交换后环化反应得到了 2,7-二溴-9-杂茆, 当杂原子为 Si 时, 即为二苯并噻咯衍生物 **31**.

卤素-金属交换后再环化的反应尽管应用广泛, 但一般都需要采用有机锂试剂, 操作条件要求比较苛刻. 过渡金属催化合成硅茆衍生物的反应一般不需要锂试剂, 主要是采用金属铱或钯进行催化反应.

Matsuda 等^[79]研究报道了硅桥联 1,6-二炔与另一烷基炔在过渡金属铱催化下, 通过[2+2+2]环加成反应, 合成得到二苯并噻咯衍生物的过程, 如 Eq. 3 所示, 以简单易制得的二甲基(苯乙炔基)[2-(苯乙炔基)苯基]硅烷为原料, 在铱和三苯基膦的催化作用下, 与 2 equiv. 的 1,4-二甲氧基丁-2-炔在丁醚溶剂中 110 °C 下反应 24 h, 最终得到 2,3-双(甲氧基甲基)-1,4-二苯基-9,9-二甲基二苯并噻咯(**32**), 收率 86%. 研究发现, 该反应对溶剂也有一定要求, 尤以丁醚为溶剂时反应收率高. 该[2+2+2]环加成反应所必需的核心骨架是 Eq. 3 所示原料: 含苯环的硅桥联 1,6-二炔, 采用含不同取代基的二炔为原料, 可合成多种梯形硅茆衍生物. 但该反应存在一定

的局限性, 对另一原料烷基取代炔烃的结构有一定限制: 当以含吸电基的 DMAD(丁炔二酸二甲酯)为原料时, 反应收率仅为 7%. 此外, 该方法只能向噻咯的两侧并入苯, 而不能并入萘、蒽等结构.

Shimizu 等^[80]以 2-(苯基硅烷基)苯基三氟甲烷磺酸酯类物质为原料, 碱性条件、Pd 催化作用下, 经过分子内偶联反应合成具有二苯并噻咯结构化合物 **33**, 收率较高, 具体过程如 Eq. 4 所示. 该反应原料仅限于具有 2-(苯基硅烷基)苯基三氟甲烷磺酸酯结构物质, 而且要求具有较大取代基, 这类原料需要经过很多步反应才能制得. 该反应温度较高, 需要碱性条件, 且只能为有机碱尤其仲胺时效果较好.

Yabusaki 等^[81]报道了 Pd 催化双分子内芳基化反应. 如 Eq. 5 在 *N,N*-二异丙基乙胺存在、双(三叔丁基膦)钯催化下, 与双取代硅烷通过双分子内芳基化环化反应得到不同取代二苯并噻咯衍生物 **34**. 该方法室温反应, 条件温和, 当原料之一的硅烷上具有较小取代基时反应选择性较高, 但反应时间较长.

上述过渡金属催化合成反应条件温和, 收率高. 但是原料不易获得, 来源受限, 一般需经过多步反应才能制得所需原料.

Furukawa 等^[82,83]以 2-(二苯基硅烷基)-4,4'-二叔丁基

联苯为起始原料,在二氯甲烷、碱性条件和氧化剂作用下,通过分子内硅-Friedel-Crafts 反应,合成得到硅茱衍生物 **35**,过程如 Eq. 6 所示.该反应对溶剂、碱和氧化剂类型有一定要求,例如溶剂只能为二氯甲烷,碱仅限 2,6-二甲基吡啶,当氧化剂为 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 时产物收率较高,为 84%.此外,该方法还仅限于选用具有供电子基团的化合物作为原料.

上述分子内硅-Friedel-Crafts 反应要求原料带有供电子基团,但当以带吸电基团化合物作为原料进行反应时,在金属铑催化下,反应机理就不再是 Friedel-Crafts 反应,而是金属铑催化 Si—H 键和 C—H 键双活化脱氢反应.以二联苯取代二甲基硅烷为起始原料,在 1,4-二氧六环中,以 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 为催化剂,可得 1,1-二甲基二苯并噻咯(**36**),收率 93%.具体过程见 Eq. 7^[84].此反应用过渡金属铑配合物作为催化剂来活化 Si—H 键和 C—H 键,其中苯环上 C—H 键活化是决定反应速率的关键.该反应不需要氧化剂,反应时间短,收率较高,但同样原料来源受限.

关于二苯并噻咯除了有关合成方法和结构修饰外,还有学者对其性能进行了相关研究,主要是从理论和实验研究两个方面进行的.

首先是有关性能理论研究,采用密度泛函理论对 9-杂茱(茱 9 位碳原子被杂原子 B, Si, Ge, N, P, O, S 和 Se 取代得到的)类物质的结构、电子和光学性能进行研究,从而揭示其结构与性能间关系.结果发现:这些物质均具有高度芳香性和光电活性.与二联苯相比,杂原子的引入使得两个苯环间键长缩短、键角减小,这些分子多具有较低 LUMO 能级,可作为良好的电子传输材料^[85].

Akhtaruzzaman 等^[86]设计并合成四种有机供体-受体染料,包括 3 个基于二苯并噻咯分子 **37**~**39** (YS01, YS02, YS03)和一个基于茱分子 **40** (YS04),通过对它们光物理和染料敏化太阳能电池性能的研究发现:基于二

苯并噻咯染料分子的光电转换效率优于基于茱的染料分子. YS03 具有较多较大供电基团,具有较强光捕获能力,阻止了染料的聚集,进而使得它具有较高总转化效率,达 5.07%,而 YS04 仅为 2.88%.采用密度泛函理论在 DGDZVP 基组上研究了这几个分子的平衡分子几何构型,发现 YS01~YS03 中联苯间扭转角比 YS04 小,使得它们 π - π^* 跃迁增强,从而增强了光与电流间的转化.研究表明,按照上述思路可设计得到含硅有机染料分子,有望作为染料敏化太阳能电池全色敏化剂.该方法为进一步设计获得敏化太阳能电池有机染料提供了指导.

通过对 20 种硅茱和螺硅茱衍生物电子吸收光谱、二阶极化率和重组能的研究^[87],结果发现:随着取代基数量增加,二阶极化率(β)也相应增加,重组能(λ)则随之减小.3,6 位取代化合物二阶极化率和重组能比 2,7 位高.供体/受体取代基可调节其电子传输性能,受体取代基可大幅降低分子重组能.因此增加取代基数目和吸电取代基能够明显增强这类物质的性能.电子吸收光谱研究表明:这些分子均符合非线性光学(NLO)透明度,具有较大二阶极化率(β)、较小重组能(λ)和优良光学透明度等性能,因此这些化合物有望成为优良的二级非线性光学(NLO)材料或电子传输材料.

二苯并噻咯类物质性能的有关理论研究有助于我们从结构与性能关系角度来了解这些物质的性能,在此基础上,一些学者还对此类物质性能进行了相关实验研究.例如:7,7'位有不同取代 9,9'-螺-9-硅二茱(SSF)衍生物(**41**),可形成透明的非晶体膜,它们稳定性较好,而且具有相对较高玻璃转化温度($T_g = 203 \sim 228$ °C).由于分子中低聚亚芳基部分 π^* 轨道和环外 Si—C 键的 σ^* 轨道间形成了有效 σ^* - π^* 共轭,其吸收光谱比相应碳类似物明显向长波方向移动,它们所形成固态膜也具有强烈紫蓝光发射($\lambda_{\text{PL}} = 398 \sim 415$ nm)和较高绝对光致发光量子收率(30%~55%).研究表明这类物质有作为 OLED

和固态激光器发光材料^[88]的潜在价值。

Yabusaki 等^[81]不仅合成得到了不同二苯并噻咯衍生物,而且还对此类物质的紫外可见吸收光谱和荧光光谱进行了研究。这些硅蒽衍生物在 290~340 nm 范围内产生吸收,在 350~410 nm 范围内有荧光现象,在 450~650 nm 范围内能够产生较长时间的磷光现象,磷光量子效率较低,但其中某些衍生物磷光量子效率比四苯基硅烷高。研究发现取代基不仅对二苯并噻咯吸收光谱有影响,还对它们的荧光和磷光量子效率有影响。含中性或供电子基团的二苯并噻咯量子效率比吸电子基取代二苯并噻咯高。尤其是当 $R=Ph$, $R^1=R^4=COOMe$, $R^2=R^3=H$ 时,该物质因具有 J 型聚集结构,从而具有较高固态荧光效率。在溶液状态,它在 351 nm 处产生发射,而在结晶状态下发射峰波长移动至 392 nm,量子效率也随之增加^[89]。

二苯并噻咯衍生物 **35** 的吸收峰位于 230 和 297 nm,在二氯甲烷溶液中其在发射峰 362 nm 处荧光量子效率为 0.18,呈现强烈蓝色荧光。同样在固体状态下,其发射峰位于 361 nm,荧光量子效率为 0.24^[83]。

通过对二苯并噻咯类物质合成方法、结构修饰和相关性能研究报道的分析可见目前还有许多需要完善的地方。例如:有关该类物质的合成主要有四种方法,还很有限。其中,有些对反应操作条件要求较为苛刻;有些对原料结构如取代基类型等要求严格,很多反应的原料需要经过多步反应才能制得。因此探寻反应条件温和、操作简单,原料价廉易得、来源广泛的更加普遍适用的合成方法是今后需要继续努力的研究方向。同时有关性能的报道也不多,且多局限于光电性能研究方面,因此有关耐高温高分子材料等方面的研究工作应该加强。特别是几乎没有关于应用的研究报道,因此迫切需要更加深入地研究这类物质的光电性能,将其应用于光电器件等方面,同时还应该大力拓展其在耐高温高分子材料等方面的应用研究。

5 双硅桥联对-三联苯

双硅桥联对-三联苯的结构如 **42** 所示,该类衍生物首次由 Murakami 等^[79]合成得到。目前有关合成方法主要包括铱催化双[2+2+2]环加成、四锂化-双硅环化、分子内硅-Friedel-Crafts 反应和金属铈催化 Si—H 键和 C—H 键双活化脱氢反应。分别概述如下:

Murakami 等^[79]以双硅桥联四炔为原料,在过渡金属铱催化下,与 1,4-二甲氧基-丁二炔通过双[2+2+2]环加成反应,得到 **43** 所示化合物,过程如 Eq. 8 所示。该反应原料双硅桥联四炔可以采用 1,4-二溴-2,5-二碘苯为原料,引入两个炔基后再与卤代硅烷反应引入双硅桥,然后再引入两个炔基后制得。故该反应可用于合成苯环上有多种、多个取代基的双硅桥联对-三联苯衍生物。该反应收率为 58%,与分子 **32** 相比较,合成所得梯形分子 **43** 的吸收和发射峰均向长波方向移动,在发射峰 396 nm 处,分子 **43** 的荧光量子效率高达 0.91。

双硅桥联对-三联苯衍生物的合成除了采用双硅桥联四炔作为原料之外,还可以采用不同取代对-三联苯作为原料进行反应。如 Eq. 9 所示, Xu 等^[90]以 2,2',5',2''-四溴-对-三联苯为原料,与正丁基锂反应后,再与含不同取代基二氯硅烷经过双硅环化反应得到含噻咯三联苯衍生物。该反应关键是原料 2,2',5',2''-四溴-对-三联苯的制备,但该原料合成步骤多,总收率低;该四锂化-双硅环化反应需要耗费大量有机锂试剂,操作条件苛刻,二氯硅烷所连接取代基类型对反应收率也有影响。由于原料的限制,该反应不适于合成苯环上具有多个取代基的双硅桥联对-三联苯。与相应碳桥联对-三联苯相比,反应所得双硅桥联对-三联苯在 322~334 nm 范围内均产生吸收,波长无明显移动,而发射峰则向长波方向移动约 20 nm 以上。这说明硅原子的引入对吸收峰几乎没有影响,对发射峰的影响则较大。这与硅桥联对二苯乙烯衍生物中硅原子的引入使其吸收峰和发射峰均向长波方向移动^[67]有所不同。它们的荧光效率和相应碳桥联对-三联苯相当,这与梯形 π -电子体系中引入硅对其量子效率影响不大^[16]的结论是一致的。

Furukawa 课题组^[82,83]以 2,2''-双(二苯基硅烷基)-4,4''-二正丁基-对-三联苯为原料,在二氯甲烷溶剂中,

碱性条件下与氧化剂通过分子内硅-Friedel-Crafts 反应, 合成得到了双硅桥联对-三联苯衍生物(**44**), 过程如 Eq. 10 所示. 但是该反应收率仅为 34%, 且该反应对氧化剂、碱和溶剂的类型都有一定要求.

通过研究 **44** 的吸收和荧光光谱, 结果发现: 与相应二苯并噻咯衍生物即 **35** 相比较, 双硅桥联对-三联苯 **44** 的吸收峰和荧光峰均向长波方向发生了移动, 这是由 π -共轭的延伸引起的 HOMO-LUMO 能隙变窄所导致. 在二氯甲烷溶液中, **44** 的发射峰位于 400, 410 nm 处, 荧光量子效率为 0.43, 呈现出强烈蓝色荧光. 同样在固体状态下, 其发射峰位于 419 nm 处, 荧光量子效率为 0.66, 也可以观察到蓝色荧光现象^[83], 这表明其有望作为有机蓝光荧光材料加以利用.

当以 2,2'-双(二甲基硅基)-对-三联苯为原料, 在 1,4-二氧六环溶剂中, 以 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 为催化剂, 反应得到含噻咯三联苯衍生物 **45**, 过程如 Eq. 11 所示^[84]. 此反应采用过渡金属铑复合物作为催化剂来活化 Si—H 键和 C—H 键, 脱氢后得梯形双硅桥联对-三联苯, 其中苯环上 C—H 键的活化是决定反应速率的关键步骤, 而且脱氢反应不需要氧化剂, 本反应三联苯收率高, 所产生副产物仅有氢气, 因此高效、清洁.

基于此方法, 当采用二甲基(2-萘基)苯基硅烷作为原料时, 可以得到硅桥联萘联苯(**46**)所示, 这是关于硅桥联并苯联苯目前仅有的报道.

截止到目前, 关于双硅桥联对-三联苯衍生物的研究报道还很少, 这类物质的合成方法还比较有限, 而且反应收率不高, 原料多局限于对-三联苯类和双硅桥联

四炔类衍生物. 同时无论是与苯环相连的双硅桥联四炔类物质还是卤素或硅烷取代的对-三联苯类化合物, 均需要经过多步反应才能合成得到, 较为繁琐, 以它们为原料的研究报道较少. 因此, 选用价廉易得、来源广泛的原料, 寻找简便的原料合成途径, 研究新的高效的合成方法, 合成新型结构化合物等工作仍是今后值得我们努力的方向. 同时关于这类物质结构与性能关系的研究还不够深入, 基本未见将这类材料应用于器件方面的研究报道. 所以, 同时也需要深入研究这类物质潜在的性能, 开展将它们作为光电材料应用于器件等方面的研究.

6 结论与展望

硅杂环戊二烯并苯有机小分子电子结构的特殊性, 使其具有独特光物理和电性能, 在有机光电功能材料等领域有着广阔应用前景, 引起研究者广泛关注. 但至今关于硅杂环戊二烯并苯有机小分子特别是硅桥联并苯联苯的研究报道较少, 这类物质现有合成方法也较有限, 且存在一定局限性, 如原料不易获得、操作条件苛刻和收率低等, 因而限制了其广泛应用. 另一方面, 有关此类物质结构与性能关系的研究还不够深入, 基于这些分子的材料应用于器件的研究报道较少, 主要是噻咯类物质应用于发光二极管方面的研究报道, 其他硅桥联并苯特别是双硅桥联对-三联苯等都很少见到关于其应用的研究报道. 对于硅桥联并苯联苯分子的研究还不够深入, 目前仅有向噻咯一侧并入苯、一侧并入萘的研究, 尚未见一侧并入萘环、一侧并入蒽环以及噻咯两侧并入多并苯的报道. 因此, 有必要对硅杂环戊二烯并苯有机小分子进行深入研究, 探索原料价廉易得、选择性和收率更高、操作条件更温和简便、新型普适的合成方法; 同时优化现有反应条件, 进一步进行有关结构修饰, 以获得更多具有期望优良性能新型硅桥联并苯联苯 π -共

钨化合物; 进一步研究相关性能, 探究硅桥对其性能的影响及结构与性能之间的关系, 通过分子设计与修饰, 调控目标分子性能, 进而设计合成新型硅杂环戊二烯并苯有机小分子. 特别是关于这些物质应用的研究需要大力加强, 在深入研究噻咯在太阳能电池、场效应晶体管等方面应用的同时, 更应该开拓和开展其他几类硅桥联并苯联苯体系的应用研究, 不应局限于光电器件领域, 还应该拓宽至其它诸如化学传感器、分子检测器等方面, 推动该类化合物在这些领域的应用与发展, 这些工作都仍有待于人们的进一步研究与探索.

References

- [1] Katz, H. E.; Bao, Z. N.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359.
- [2] Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 613.
- [3] Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z. M.; Huang, H.; Deliomeroğlu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5586.
- [4] Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4833.
- [5] Palilis, L. C.; Murata, H.; Uchida, M.; Kafafi, Z. H. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 113.
- [6] Zhu, X. H.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Roncali, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3509.
- [7] Yokoyama, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19187.
- [8] Kwon, J. E.; Park, S. Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3615.
- [9] Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- [10] Hains, A. W.; Liang, Z. Q.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689.
- [11] Li, C.; Liu, M. Y.; Pschirer, N. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6817.
- [12] Mouri, K.; Wakamiya, A.; Yamada, H.; Kajiwarra, T.; Yamaguchi, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 93.
- [13] Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891.
- [14] Wakim, S.; Bouchard, J.; Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3413.
- [15] Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Mllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987.
- [16] Yamaguchi, S.; Xu, C. H.; Yamada, H.; Wakamiya, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5365.
- [17] Lin, Y. Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325.
- [18] Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427.
- [19] Tamao, K.; Uchida, M.; Izumizawa, T.; Furukawa, K.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974.
- [20] Yamaguchi, S.; Tamao, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *22*, 3693.
- [21] Zhan, X. W.; Risko, C.; Amy, F.; Chan, C.; Zhao, W.; Barlow, S.; Kahn, A.; Brédas, J. L.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9021.
- [22] Bozeman, T. C.; Edwards, K. A.; Fecteau, K. M.; Verde Jr., M. G.; Blanchard, A.; Woodall, D. L.; Benfaremo, N.; Ford, J. R.; Mullin, J. L.; Prudente, C. K.; Tracy, H. J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2011**, *21*, 316.
- [23] Murata, H.; Malliaras, G. G.; Uchida, M.; Shen, Y.; Kafafi, Z. H. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 161.
- [24] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, *18*, 1740.
- [25] Li, L.-C.; Li, S.-H.; Xu, C.-H. *Chemistry* **2008**, (1), 3 (in Chinese). (李良春, 李书宏, 徐彩虹, 化学通报, **2008**, (1), 3.)
- [26] Fu, H. Y.; Cheng, Y. R. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 1423.
- [27] Corey, J. Y. *Adv. Organomet. Chem.* **2011**, *59*, 181.
- [28] Braye, E. H.; Hübel, W. *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250.
- [29] Zhang, L.-H.; Yu, Q.-C.; Wan, J.-H. *Prog. Chem.* **2013**, *25*, 752 (in Chinese). (张力红, 于庆才, 万俊华, 化学进展, **2013**, *25*, 752.)
- [30] Kularatne, R. S.; Magurudeniya, H. D.; Sista, P. S.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2013**, *51*, 743.
- [31] Liu, Z.-T.; Hu, Z.; Shen, Z.; Hu, S.-Q.; Wang, Z.-X.; Qi, X. *Prog. Chem.* **2012**, *24*, 377 (in Chinese). (刘治田, 胡钊, 沈陟, 胡双强, 王子兴, 戚欣, 化学进展, **2012**, *24*, 377.)
- [32] Qin, A. J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 182.
- [33] Chen, J. W.; Cao, Y.; Tang, B. Z. In *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*, Vol. 10, Eds.: Abd-El-Aziz, A. S.; Carraher, C. E.; Pittman, C. U.; Sheats, J. E.; Zeldin, M., Wiley-Interscience, **2010**, pp. 191~204.
- [34] Chen, J. W.; Cao, Y. In *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*, Eds.: Mario, L.; Jean-Francois, M., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**, pp. 247~285.
- [35] Wong, W. Y.; Harvey, P. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 671.
- [36] Howell, B. A.; Cho, Y. J. In *20th Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Ed.: Menachem, L., Stamford, Connecticut, USA, **2009**, pp. 120~131.
- [37] Chen, J. W.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709.
- [38] Sanchez, J. C.; Trogler, W. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1527.
- [39] Corey, J. Y. *Adv. Organomet. Chem.* **2011**, *59*, 1.
- [40] Ohshita, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1360.
- [41] Liu, J. Z.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2009**, *19*, 249.
- [42] Abd Rabo Moustafa, M. M.; Pagenkopf, B. L. *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 359.
- [43] Qian, L.-J.; Zhi, J.-G.; Tong, B.; Yang, F.; Zhao, W.; Dong, Y.-P. *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 673 (in Chinese). (钱立军, 支俊格, 佟斌, 杨帆, 赵玮, 董宇平, 化学进展, **2008**, *20*, 673.)
- [44] Ohmura, T. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **2013**, *71*, 804.
- [45] Zhao, Z. J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Soft Matter* **2013**, *9*, 4564.
- [46] Tobisu, M.; Chatani, N. *Shokubai* **2011**, *53*, 266.
- [47] Ma, Q.-Y.; Guan, R.-F.; Li, G.-Z.; Feng, S.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1395 (in Chinese). (马庆宇, 关瑞芳, 李国忠, 冯圣玉, 有机化学, **2011**, *31*, 1395.)
- [48] Zhang, Y.-S.; Qin, J.-H.; Xu, C.-H. *Silicone Mater.* **2011**, *25*, 190 (in Chinese). (张运生, 秦九红, 徐彩虹, 有机硅材料, **2011**, *25*, 190.)
- [49] Wang, M.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1858.
- [50] Mao, L.-Y.; Wan, J.-H.; Li, Z.-F.; Tao, L.; Qiu, H.-Y. *Prog. Chem.* **2009**, *21*, 2153 (in Chinese). (毛林燕, 万俊华, 李志芳, 陶兰, 邱化玉, 化学进展, **2009**, *21*, 2153.)
- [51] Zhu, L.-H.; Xia, H.-P.; Ding, M.-T. *J. Funct. Mater.* **2005**, *36*, 169 (in Chinese). (朱林晖, 夏海平, 丁马太, 功能材料, **2005**, *36*, 169.)
- [52] Zhu, L.-H.; Xia, H.-P.; Ding, M.-T. *J. Funct. Mater.* **2005**, *36*, 325 (in Chinese).

- (朱林晖, 夏海平, 丁马太, 功能材料, **2005**, 36, 325.)
- [53] Shu, W.-F.; Li, S.-S.; Wang, C.-Y.; Shen, Y.-J. *Sciencepaper Online* **2010**, 5, 731 (in Chinese).
(束伟夫, 李珊珊, 王成云, 沈永嘉, 中国科技论文在线, **2010**, 5, 731.)
- [54] Wang, F.; Li, Y.-D.; Wang, L.; Chen, J.-W. *J. Wuhan Inst. Tech.* **2012**, 34, 5 (in Chinese).
(汪锋, 李昱达, 汪磊, 陈军武, 武汉工程大学学报, **2012**, 34, 5.)
- [55] Ye, A.-Y.; Yang, X.-L.; Zuo, Y.-H. *Guangdong Chem. Ind.* **2011**, 38, 21 (in Chinese).
(叶爱英, 杨小林, 左银虎, 广东化工, **2011**, 38, 21.)
- [56] Ye, A.-Y.; Yang, X.-L.; Zuo, Y.-H. *Appl. Chem. Ind.* **2012**, 41, 1579 (in Chinese).
(叶爱英, 杨小林, 左银虎, 应用化工, **2012**, 41, 1579.)
- [57] Tang, B. Z.; Zhan, X. W.; Yu, G.; Lee, P. P. S.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2974.
- [58] Chen, J. W.; Law, C. C. W.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y. P.; Lo, S. M. F.; Williams, I. D.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1535.
- [59] Chen, H. Y.; Lam, W. Y.; Luo, J. D.; Ho, Y. L.; Tang, B. Z.; Zhu, D. B.; Wong, M.; Kwok, H. S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 574.
- [60] Barton, T. J.; Groh, B. L. *Organometallics* **1985**, 4, 575.
- [61] Xu, C. H.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3707.
- [62] Shirakawa, E.; Masui, S.; Narui, R.; Watabe, R.; Ikeda, D.; Hayaishi, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9714.
- [63] Matsuda, T.; Kadowaki, S.; Yamaguchi, Y.; Murakami, M. *Chem. Commun.* **2008**, 24, 2744.
- [64] Matsuda, T.; Yamaguchi, Y.; Shigeno, M.; Sato, S.; Murakami, M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8697.
- [65] Kuznetsov, A.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2012**, 14, 914.
- [66] Ma, Z. X.; Ijadi-Maghsoodi, S.; Barton, T. J. *Polym. Preprints* **1997**, 38, 249.
- [67] Yamaguchi, S.; Xu, C. H.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13662.
- [68] Li, C. H.; Qiu, H. Y.; Xu, C. H. *Chin. Chem. Lett.* **2007**, 18, 1436.
- [69] Kan, Y. H.; Su, Z. M.; Yan, L. K.; Teng, Y. L.; Yang, S. Y.; Wang, R. S. *Synth. Met.* **2005**, 152, 269.
- [70] Yu, W. L.; Cao, Y.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3270.
- [71] Wu, W. S.; Inbasekaran, M.; Hudack, M.; Welsh, D.; Yu, W. L.; Cheng, Y.; Wang, C.; Kram, S.; Tacey, M.; Bernius, M.; Fletcher, R.; Kiszka, K.; Munger, S.; O'Brien, J. *Microelectron. J.* **2004**, 35, 343.
- [72] Yang, C.; Song, H. S.; Liu, D. B. *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 6719.
- [73] Gilman, H.; Gorsich, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6380.
- [74] Chen, J. W.; Cao, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1714.
- [75] Beaupré, S.; Boudreault, P. L. T.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2010**, 22, E6.
- [76] Gilman, H.; Gorsich, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 80, 1883.
- [77] Chan, K. L.; McKiernan, M. J.; Towns, C. R.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7662.
- [78] Chen, R. F.; Fan, Q. L.; Zheng, C.; Huang, W. *Org. Lett.* **2006**, 8, 203.
- [79] Matsuda, T.; Kadowaki, S.; Goya, T.; Murakami, M. *Org. Lett.* **2007**, 9, 133.
- [80] Shimizu, M.; Mochida, K.; Hiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 9760.
- [81] Yabusaki, Y.; Ohshima, N.; Kondo, H.; Kusamoto, T.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5581.
- [82] Furukawa, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14192.
- [83] Furukawa, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9329.
- [84] Ureshino, T.; Yoshida, T.; Kuninobu, Y.; Takai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14324.
- [85] Chen, R. F.; Zheng, C.; Fan, Q. L.; Huang, W. *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 2091.
- [86] Akhtaruzzaman, M.; Seya, Y.; Asao, N.; Islam, A.; Kwon, E.; El-Shafei, A.; Han, L. Y.; Yamamoto, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10771.
- [87] Si, Y. L.; Yang, G. C. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 128, 249.
- [88] Lee, S. H.; Jang, B. B.; Kafafi, Z. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9071.
- [89] For reports on the redshift of emission spectra and enhancement in emission yields in the solid state, see: (a) Davis, R.; Kumar, N. S.; Abraham, S.; Suresh, C. H.; Rath, N. P.; Tamaoki, N.; Das, S. J. *Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2137.
(b) Itami, K.; Ohashi, Y.; Yoshida, J. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2778.
(c) Ono, K.; Yoshikawa, K.; Tsuji, Y.; Yamaguchi, H.; Uozumi, R.; Tomura, M.; Taga, K.; Saito, K. *Tetrahedron* **2007**, 63, 9354.
(d) Ooyama, Y.; Nagano, S.; Okumura, M.; Yoshida, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 35, 5899.
- [90] Li, L. C.; Xiang, J. F.; Xu, C. H. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4877.

(Lu, Y.)