

萹乙炔封端的萘二酰亚胺小分子的设计合成与场效应性能研究

辛涵申^a 葛从伍^a 傅丽娜^{a,b} 杨笑迪^c 高希珂^{*,a}

(^a 中国科学院上海有机化学研究所 中国科学院有机功能分子合成与组装化学重点实验室 上海 200032)

(^b 华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

(^c 复旦大学先进材料实验室 上海 200433)

摘要 萹是一种青蓝色的具有较大分子偶极矩的化合物. 与传统的芳香化合物不同, 萹类化合物具有特殊的光电性质. 分别以萹的 2-位和 6-位通过叁键与萘二酰亚胺相连接合成了两个同分异构体化合物 **1** 和 **2**. 鉴于萹七元环的缺电子性和五元环的富电子性, 通过不同的连接位点, 两个化合物在物理化学性质以及器件性能方面表现出显著差异. 理论计算表明, 6-乙炔基萹封端的萘二酰亚胺衍生物 **2** 具有更低的最低空轨道(LUMO)能级和更好的 LUMO 电子离域性. 通过旋涂的方法制备了两个化合物 **1** 和 **2** 的有机场效应晶体管(OFET)器件, 在氮气条件下测得 **1** 和 **2** 的电子迁移率分别为 0.022 和 0.16 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 基于化合物 **2** 的 OFET 器件表现出更优的场效应性能, 这和理论计算所得结果相一致.

关键词 萹; 萘二酰亚胺; 同分异构体; 有机场效应晶体管; 迁移率

Naphthalene Diimides Endcapped with Ethynylazulene: Molecular Design, Synthesis and Properties

Xin, Hanshen^a Ge, Congwu^a Fu, Lina^b Yang, Xiaodi^c Gao, Xike^{*,a}

(^a Key Laboratory of Synthetic and Self-Assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(^b School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(^c Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Azulene is noteworthy for its deep blue color with a large dipole moment. Compared to other unsaturated aromatic hydrocarbons, azulenes show unique photophysical and electrical properties. Herein, two isomers of 1,4,5,8-naphthalene diimide (NDI) endcapped with ethynylazulene units (**1** and **2**) are presented, which are capped with five-membered and seven-membered rings of azulene moieties, respectively. It is interesting that these two compounds show remarkably different physicochemical properties, thermal stabilities and organic field-effect transistors (OFET) performance resulting from the different connections of an electron-rich five-membered ring and an electron-poor seven-membered ring. Density functional theory (DFT) calculations reveal that the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy of **2** (endcapped with 6-ethynylazulene) is lower than that of **1** (endcapped with 2-ethynylazulene), and **2** makes the electrons of LUMO more delocalized, which favor the overlap of LUMO between molecules, thus to obtain higher mobility for **2**. OFETs based on thin films of these two isomers were fabricated with conventional spin-coated techniques. Under nitrogen atmosphere, **1** and **2** show n-type semiconducting properties with electron mobilities of up to 0.022 and 0.16 cm²·V⁻¹·s⁻¹, respectively, which is consistent with the DFT results.

Keywords azulene; naphthalene diimide; isomer; organic field-effect transistors; mobility

萹是一种青蓝色的具有特殊分子结构的非苯芳香化合物, 是萘的同分异构体. 从分子结构上看, 萹是一个由带正电荷的环庚三烯和带负电荷的环戊二烯并合

而成的具有较大分子偶极矩(1.08 D)的化合物^[1]. 与萘相比, 萹具有非镜面对称的分子前线轨道(HOMO/LUMO), 因此具有反常的较低的能隙. 这种独特的分子

* Corresponding author. E-mail: gaoxk@mail.sioc.ac.cn

Received September 27, 2016; revised October 25, 2016; published online November 17, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21522209), the "Strategic Priority Research Program" (No. XDB12010100) and the Shanghai Science and Technology Committee (No. 16JC1400603).

国家自然科学基金(No. 21522209)、战略性先导科技专项 B 类(No. XDB12010100)和上海市科委(No. 16JC1400603)资助项目.

结构使萹表现出有别于其他传统芳香类化合物的光物理和化学性质^[2]。萹及其衍生物广泛存在于天然产物中并表现出特有的生物活性^[3]。由于萹及其衍生物独特的光学和电学性质,该类化合物越来越受到人们的关注^[4]。例如,萹及其衍生物已被报道可用于液晶^[5]、阴离子受体^[6]、分子开关^[7]、有机导体^[8]、非线性光学材料^[9]以及近红外材料^[10]等领域。近几年,萹类化合物开始应用于有机电子和光伏器件,包括有机场效应晶体管(OFET)^[11]、有机太阳能电池(OPV)^[12]和钙钛矿太阳能电池^[13]等,进一步引起了人们的关注和兴趣。最近,我们课题组^[14]发展了一类基于萹的芳香二酰亚胺类化合物,并初步将其应用于 OFET 领域。虽然萹类化合物近几年受到了越来越多研究者的关注,但是由于该类化合物合成难度较大、反应活性特殊等原因,基于萹的共轭分子材料的报道多限于萹富电子的五元环的衍生,萹缺电子的七元环的衍生报道相对较少。

萸四甲酰二亚胺(NDI)是一类重要的有机化合物,它们已广泛应用于超分子化学^[15]、电荷转移体系^[16]、DNA 传感器^[17]、电导性聚集^[18]和 *n*-型 OFET^[19]等研究领域。其中,NDI 因其优异的性能和空气稳定性在 OFET 领域得到广泛应用,引起了研究者们广泛的兴趣。对于 NDI 母核的化学修饰有利于得到基于 NDI 的高性能有机半导体材料^[20]。其中,通过在 NDI 萸环上引入官能团,比如电子受体或者给体等,可以有效调控该类化合物的光谱吸收和 HOMO/LUMO 能级,从而改善其器件性能^[21]。最近, Zhang 等^[22]报道了一系列芳基乙炔基取代的 NDI 衍生物的合成、光化学性质及其在 OFET 中的应用。由于萸七元环的缺电子性和五元环的富电子性,我们预期分别通过萸七元环和五元环连接的有机半导体分子会在物理化学性质和器件方面表现出显著差异。基于此,我们尝试将萸的七元环和五元环分别通过叁键与 NDI 相连,合成了两个同分异构体化合物 **1** 和 **2**,并对其物理化学性质和 OFET 器件性能进行了研究。

1 结果与讨论

1.1 合成与表征

化合物 **1** 和 **2** 的结构式如图 1 所示。化合物 **1** 是萸五元环上的 2-位通过叁键与 NDI 相连,化合物 **2** 是萸七元环上的 6-位通过叁键与 NDI 相连。化合物 **1** 和 **2** 的合成路线如 Scheme 1 所示。我们参照文献^[23]的合成方法,从起始原料 **S1** 出发经过多步转化合成了一系列中间体化合物 **S2**~**S13**,并从萸四甲酰二亚胺(NDA)出发合成了二溴代萸二酰亚胺(DBNDI),然后通过 Sonogashira 偶联将 2-乙炔基萸 **S7** 和 6-乙炔基萸 **S13** 与 DBNDI 相连,分别以 65%和 61%的产率合成了化合物 **1** 和 **2**。

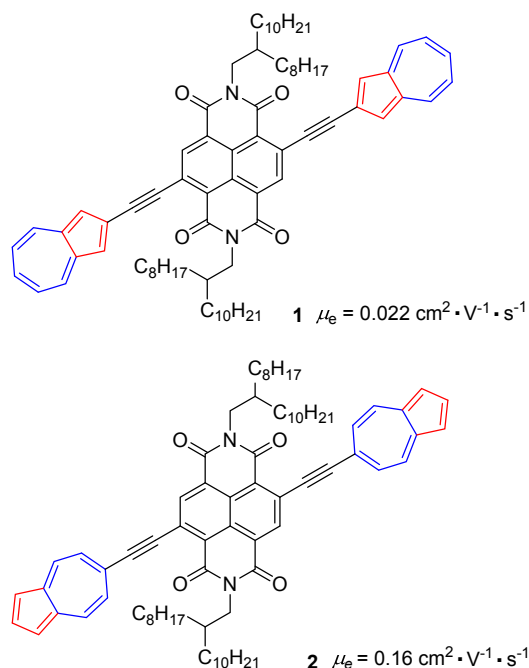


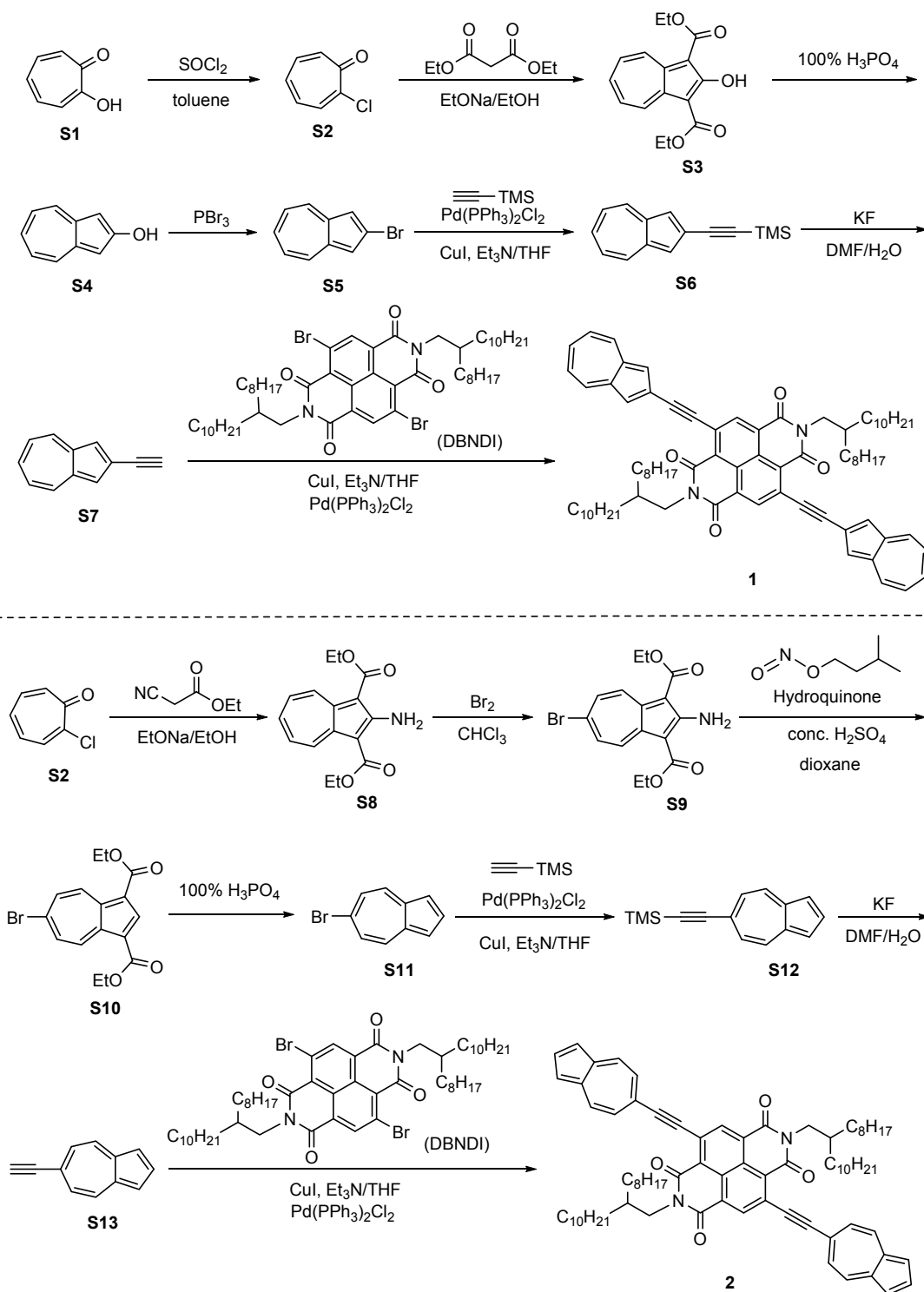
图 1 化合物 **1** 和 **2** 的结构式

Figure 1 Chemical structures of compounds **1** and **2**

我们用 ¹H NMR、¹³C NMR、高分辨质谱、元素分析等手段表征了目标化合物 **1** 和 **2** 的化学结构。室温条件下,化合物 **1** 和 **2** 在二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和甲苯等常见有机溶剂中具有良好的溶解度。热重分析曲线(TGA)表明化合物 **2**(失重 5%时的温度为 415 °C)具有比化合物 **1**(失重 5%时的温度为 302 °C)更好的热稳定性。差示扫描量热曲线(DSC)显示化合物 **1** 在 40 °C 前存在相变,这可能是由于烷基链的扰动造成的,而化合物 **2** 在 350 °C 前没有明显的相变峰。

1.2 理论计算

为了研究分子结构对化合物性质的影响,我们用 Gaussian 09 在 B3LYP/6-31G(d,p)^[24]计算平台上对化合物 **1** 和 **2** 的分子构型进行优化,并对其前线分子轨道能级进行了密度泛函理论(DFT)计算。因为烷基链对分子电子结构的影响可以忽略,我们用辛基代替长分支烷基链以简化计算。图 2 给出了 DFT 计算得到 **1** 和 **2** 模型化合物的分子结构优化构型以及电子云分布情况和前线分子轨道能级。从图中可以看出,两个分子都具有平面刚性的分子骨架,其 HOMO 轨道的电子云几乎都分布在萸环上,而 LUMO 轨道的电子云则比较均匀地分布在 NDI 和乙炔基萸上。由计算得到化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO/LUMO 能级分别为 -5.50/-3.27 和 -5.42/-3.51 eV。从计算结果可知,缺电子的七元环与萸二酰亚胺通过叁键相连的化合物 **2** 具有更低的 LUMO 能级。此外,从图 2 可以看出化合物 **1** 的 LUMO 电子云在萸的五



图式 1 化合物 1 和 2 的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes of compounds 1 and 2

元环上没有很好的离域, 而化合物 2 的 LUMO 电子云在萘的七元环上有较好的离域, 这也是化合物 2 具有更低 LUMO 能级的可能原因。

1.3 光谱和电化学

化合物 1 和 2 在二氯甲烷溶液中和薄膜状态下的紫

外-可见吸收光谱如图 3a 所示。表 1 列出了化合物 1 和 2 相关的光谱、电化学和理论计算数据。化合物 1 和 2 在二氯甲烷溶液中的最大吸收峰分别为 326 和 327 nm, 并在 400 至 600 nm 之间出现一宽的吸收峰, 最吸收波长分别为 523 和 509 nm, 表明两个化合物都存在较强的分子内电荷转移。通过在石英基底上旋涂的方法得到化合物

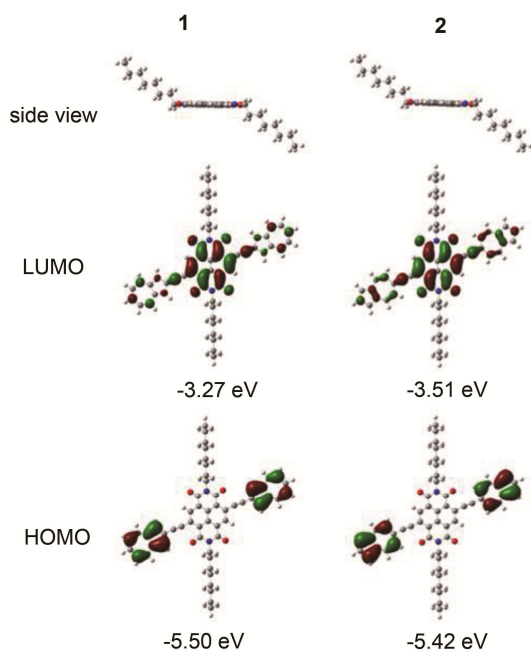
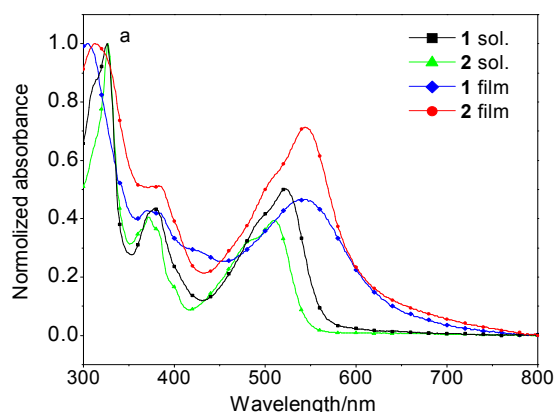


图2 DFT 计算得到的化合物 **1** 和 **2** 模型分子的优化构型、前线分子轨道以及它们的能级

Figure 2 Optimized molecular structure, frontier molecular orbitals and their energies of model molecule for compounds **1** and **2** obtained by DFT calculations

1 和 **2** 的薄膜, 化合物 **1** 和 **2** 的薄膜在长波方向的最大吸收分别为 543 和 544 nm, 相对于溶液的吸收峰分别红



移了 20 和 35 nm, 表明两个化合物都呈现 J-型堆积^[25], 并且与化合物 **1** 相比, 化合物 **2** 在薄膜形态下的排列可能更有序. 由薄膜末端吸收计算出化合物 **1** 和 **2** 的光学带隙 E_g 分别为 2.01 和 1.92 eV.

我们采用循环伏安法(CV)测试了化合物 **1** 和 **2** 的电化学性质, 图 3b 给出了化合物 **1** 和 **2** 在二氯甲烷溶液中的循环伏安曲线, 从图中可以看出两个化合物在负向都显示出两组准可逆的氧化还原峰. 化合物 **1** 和 **2** 的第一起始还原电位分别为 $E_{\text{red1}}^{\text{onset}} = -0.50$ eV 和 $E_{\text{red1}}^{\text{onset}} = -0.45$ eV. 由第一起始还原电位根据 LUMO 能级计算公式: $E_{\text{LUMO}} = -4.44 - E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$ 计算得到化合物 **1** 和 **2** 的 LUMO 能级分别为 -3.94 和 -3.99 eV, 结合光学带隙 E_g 计算得到化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO 能级分别为 -5.95 和 -5.91 eV. 由电化学测得的两个化合物 HOMO/LUMO 能级与理论计算结果相一致, 虽然其数值大约有 0.5 eV 的偏差, 表明通过萘缺电子的七元环上 6-位连接的化合物 **2** 具有更低的 LUMO 能级.

1.4 场效应晶体管性能

光谱、电化学和理论计算表明, 两个异构体化合物 **1** 和 **2** 的物理化学性质存在一定的差异. 为了进一步了解这种结构变化对化合物电荷传输性质的影响, 我们制备了基于化合物 **1** 和 **2** 的薄膜器件, 研究两个化合物在 OFET 器件中的性能差异. 采用旋涂的方法, 将化合物 **1**

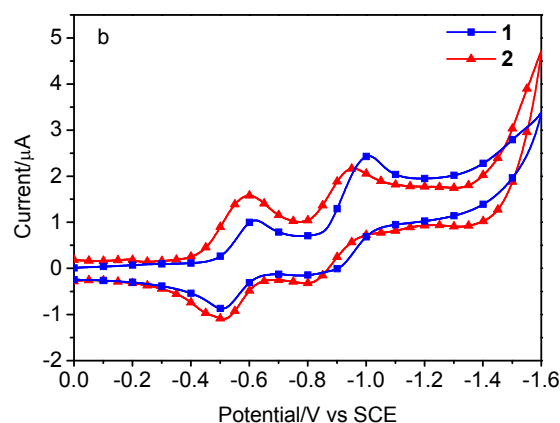


图3 (a)化合物 **1** 和 **2** 在二氯甲烷溶液和薄膜中的紫外可见吸收光谱以及(b)化合物 **1** 和 **2** 在二氯甲烷(0.1 mol/L $\text{Bu}_4^+ \text{NPF}_6^-$ 作为支持电解质, 甘汞电极作为参比, 扫描速率 100 mV/s)中的循环伏安曲线

Figure 3 (a) UV-vis absorption spectra of the compounds **1** and **2** in dichloromethane and in thin film and (b) cyclic voltammograms of compounds **1** and **2** in dichloromethane (0.1 mol/L $\text{Bu}_4^+ \text{NPF}_6^-$ as supporting electrolyte, SCE as reference electrode, scan rate of 100 mV/s)

表1 化合物 **1** 和 **2** 的光谱、电化学和理论计算数据

Table 1 Optical, electrochemical and DFT calculation data for compounds **1** and **2**

Compd.	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		LUMO ^a /eV	HOMO ^b /eV	E_g^c /eV	LUMO ^d /eV	HOMO ^d /eV
	Sol	Film					
1	326, 523	305, 543	-3.94	-5.95	2.01	-3.27	-5.50
2	327, 509	314, 544	-3.99	-5.91	1.92	-3.51	-5.42

^a 由公式 $\text{LUMO} = -4.44 - E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$ 计算得到; ^b 由公式 $\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g$ 计算得到; ^c 由起始吸收计算得到; ^d 理论计算得到.

或 $\mathbf{2}$ 甩在十八烷基三氯硅烷(OTS)修饰的 SiO_2/Si 基底上,在有机薄膜上面利用掩模沉积金源漏电极,从而制得底栅顶接触结构的 OFET 器件,用半导体测试仪在氮气中测试它们的场效应性能.图 4 给出了化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 的 OFET 器件的转移曲线,从图 4 中可以看出两个化合物均表现出 n -型半导体特征.表 2 列出了化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 的 OFET 器件性能的相关数据.从表中可以看出,两个化合物在室温和热退火条件下器件性能变化不大,但 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 退火条件下两个化合物都表现出最优的器件性能,其中化合物 $\mathbf{1}$ 的电子迁移率为 $0.022\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,开关比为 $10^4\sim 10^5$;化合物 $\mathbf{2}$ 的电子迁移率为 $0.16\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,开关比为 $10^5\sim 10^6$.测试结果显示,无论是室温还是退火条件下,化合物 $\mathbf{2}$ 均表现出比化合物 $\mathbf{1}$ 高出近一个数量级的电子迁移率.导致两个化合物器件性能差异的可能原因是:从理论计算和电化学研究可以看出,化合物 $\mathbf{2}$ 具有更低的 LUMO 能级,由萘环上缺电子的七元环通过叁键与 NDI 相连,其 LUMO 电子云能更好的在萘环和 NDI 上离域,有利于分子间的电荷传输.

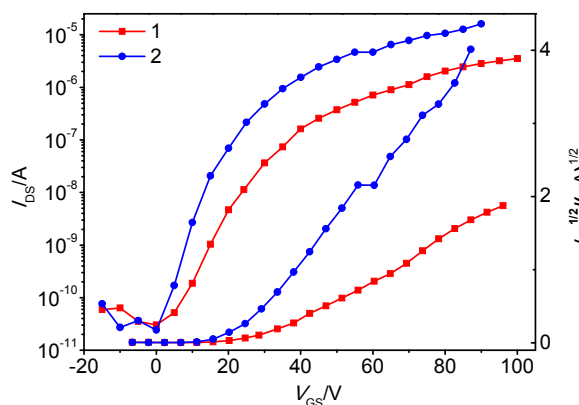


图 4 基于化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 的 OFET 器件转移特性曲线

Figure 4 Transfer curves of OFET device based on compounds $\mathbf{1}$ and $\mathbf{2}$

表 2 化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 的 OFET 器件性能

Table 2 Characteristics of OFET devices based on compounds $\mathbf{1}$ and $\mathbf{2}$

Compd.	$T_{\text{a}}/^\circ\text{C}$	$\mu_{\text{e}}/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$		V_{T}/V	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
		Avg	Max		
$\mathbf{1}$	r.t.	0.014	0.018	22~34	$10^4\sim 10^5$
	80	0.017	0.022	31~35	$10^4\sim 10^5$
	120	0.013	0.018	36~48	$10^4\sim 10^5$
$\mathbf{2}$	r.t.	0.094	0.13	19~32	$10^5\sim 10^6$
	80	0.12	0.16	27~38	$10^5\sim 10^6$
	120	0.083	0.11	37~43	$10^4\sim 10^5$

1.5 薄膜形貌结构表征

为了探究化合物薄膜形貌与其器件性能之间的关系,对两个化合物的薄膜进行了 X 射线衍射(XRD)和原

子力显微镜(AFM)表征.图 5a 和 5b 给出了化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 的 XRD 图,从图中可以看出两个化合物在室温和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 退火条件下薄膜均出现了一个较强的一级衍射峰,表明两个化合物薄膜具有一定的结晶性.在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后,两个化合物的衍射峰强度均有所增强,表明其结晶性有所改善,因此两个化合物器件性能相对于室温下的器件性能均有所提升.图 6a 和 6b 给出了化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 的 AFM 图,从图中可以看出两个化合物形成的薄膜晶粒较小、晶界较多且薄膜不够连续.进一步改善两个化合物的薄膜形貌将有望提高其 OFET 器件性能.

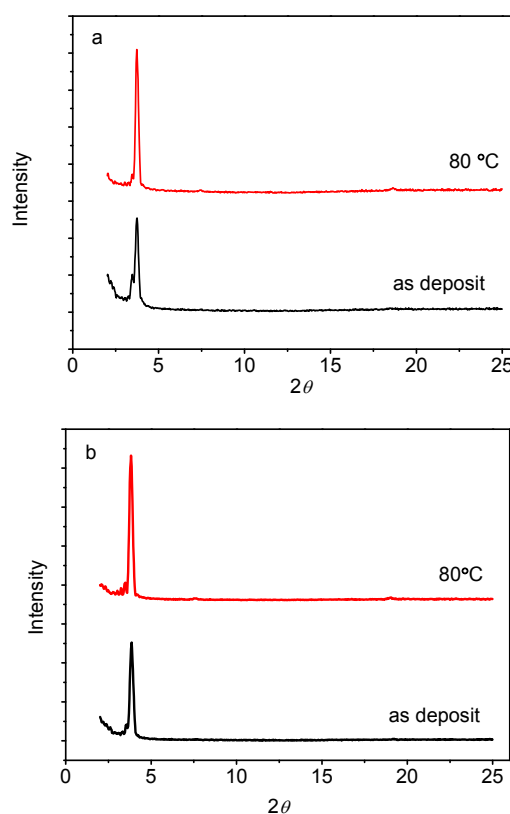


图 5 化合物 $\mathbf{1}$ (a)和 $\mathbf{2}$ (b)的薄膜在室温和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 退火条件下的 XRD 图

Figure 5 XRD curves of thin films of compounds $\mathbf{1}$ (a) and $\mathbf{2}$ (b) as deposited and annealed at $80\text{ }^\circ\text{C}$

2 结论

我们利用萘七元环的缺电子性和五元环的富电子性,设计合成了两个同分异构体化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$,其中化合物 $\mathbf{1}$ 是萘五元环上的 2-位通过三键与萘二酰亚胺相连,化合物 $\mathbf{2}$ 是萘七元环上的 6-位通过三键与萘二酰亚胺相连.用 TGA、DSC、紫外-可见吸收光谱、电化学和 DFT 理论计算等手段对两个化合物进行了物理化学性质研究,同时制备了两个化合物的 OFET 器件,测得化合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 优化的电子迁移率分别为 0.022 和 $0.16\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.两个化合物在热力学性质、光谱吸收、电

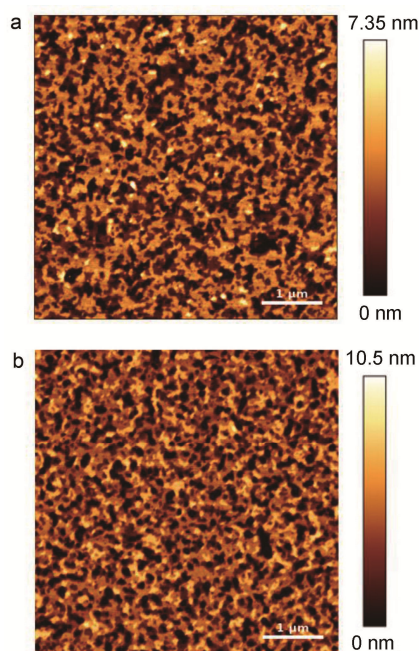


图6 化合物1(c)和2(d)的薄膜在80 °C退火条件下的AFM图

Figure 6 AFM image of thin films of compounds 1 (c) and 2 (d) annealed at 80 °C

化学和前线分子轨道能级等方面均表现出明显差异. 由化合物1和2制备的OFET器件性能也表现出了数量级的差异, 从而证明萘七元环的缺电子性和五元环的富电子性会影响由其构筑的有机半导体材料的器件性能, 为研究萘的物理化学性质和基于萘的有机半导体材料提供了一种可行的思路.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振(^1H NMR, ^{13}C NMR)由 Bruker DRX 400, Bruker DRX 500 或 Varian Mercury 300 核磁共振波谱仪测定, 采用 CDCl_3 或 $\text{acetone-}d_6$ 作为溶剂, TMS 为内标. 质谱(MS) MALDI-TOF 测定在 Bruker Biflex III MALDI-TOF 质谱仪上进行. HRMS (MALDI)测试在 Thermo Fisher Scientific LTQ FT Ultra 质谱仪上进行. 元素分析在 Elementar Vario EL III 型元素分析仪上测得. 密度泛函理论(DFT)的计算, 用 Gaussian 09 在 B3LYP/6-31G(d,p)计算平台上对化合物的分子优化构型和前线轨道能级进行计算. 热重分析(TGA)由 TGA Q500 型热重分析仪测定, 在氮气氛围下, 升温速度为 10 °C/min. 差热分析(DSC)由 DSC Q2000 仪器测定, 在氮气氛围下, 升/降温速度为 10 °C/min. 紫外-可见光谱(UV-vis)由 U-3900 紫外可见光谱仪测得. 电化学测试(CV)在计算机控制的 CHI610D 电化学分析仪上进行, 采用传统的三电极测试体系, 使用铂电极为工作电极, 饱和甘汞作

为参比电极, 铂丝作为对电极, 样品溶于新蒸的二氯甲烷(浓度为 1×10^{-3} mol/L), Bu_4NPF_6 (0.1 mol/L) 作为支持电解质, 扫描速度为 100 mV/s. 原子力显微镜(AFM)由 Nanoscope IIIa 或 Iva 原子力电子显微镜测得, 模式为 tapping 模式. X 射线衍射(XRD)由 2-kW Rigaku X-ray diffraction 或 PANalytical X'Pert PRO 系统测定. OFET 器件的制备和表征, 采用底栅极顶接触(BGTC)结构, OTS 修饰的二氧化硅基底(高掺杂的硅衬底作为栅极), 样品以旋涂的方法沉积在基底上, 在不同的温度下进行退火处理来改善薄膜的结构形貌, 利用掩模板沉积金电极, 厚度为 50 nm. 器件的沟道长度为 31 μm , 沟道宽度为 273 μm . 器件的电性能用 Keithley 4200 半导体测试仪在氮气中室温下测得.

3.2 实验方法

3.2.1 2-氯-2,4,6-环庚三烯-1-酮(S2)的合成

参考文献[23a]. 将环庚三烯酚酮 S1 (1 g, 8.19 mmol)溶于 25 mL 甲苯中, 然后加入二氯亚砷(1.07 g, 9 mmol), 有白色固体析出. 将反应温度升至 120 °C回流 1.5 h, 白色固体消失, 体系变成深红色溶液. 减压旋掉过量的二氯亚砷和甲苯得棕色固体, 柱层析分离[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=5:1]得白色固体 1.03 g, 产率 90%. m.p. 63~64 °C (lit.^[23a] m.p. 64~65 °C); ^1H NMR (400 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ : 7.90 (d, $J=9.3$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J=12.1$ Hz, 8.3 Hz, 1H), 7.19 (dd, $J=10.6$ Hz, 8.3 Hz, 1H), 7.14~7.01 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ : 179.23, 148.12, 138.19, 135.97, 135.65, 134.38, 131.51.

3.2.2 2-羟基-1,3-萘二羧酸二乙酯(S3)的合成

参考文献[23b]. 将钠(4 g, 174 mmol)溶解于 50 mL 无水乙醇中得无色溶液. 加入化合物 1,3-丙酮二羧酸二乙酯(4.34 g, 21.5 mmol)于上述溶液中, 溶液变成乳白色. S2 (2.0 g, 14.0 mmol)溶于 6 mL 无水乙醇中, 快速加入到上述溶液, 体系变成砖红色. 体系在室温下搅拌反应 12 h. 加入 150 mL 水, 有橙色固体析出. 过滤, 将得到的橙色固体溶于 25 mL 冰乙酸中, 加入 70 mL 水稀释, 用 CHCl_3 萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=5:1]分离得橙黄色固体 2.45 g, 产率 58%. m.p. 93~94 °C (lit.^[23b] m.p. 95~96 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.76 (s, 1H), 9.36 (d, $J=6.1$ Hz, 1H), 7.84~7.52 (m, 3H), 4.51 (q, $J=7.0$ Hz, 4H), 1.48 (t, $J=7.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.19, 136.12, 134.65, 132.40, 60.50, 14.55.

3.2.3 2-羟基萘(S4)的合成

将 24 g 五氧化二磷溶解于 35 mL 85%磷酸中制得

100%磷酸. 化合物 **S3** (2.3 g, 8.0 mmol) 加入到上述新制的 100%磷酸中, 玻璃棒搅拌下升温至 130 °C 反应 20 min. 反应液冷却至室温后倒入冰水中, 甲苯萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 10 : 1] 分离得红色固体 880 mg, 产率 76%. m.p. 110~111 °C (lit.^[24c] m.p. 115.5~116.5 °C); ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 9.69 (s, 1H), 8.03 (d, J =10.0 Hz, 2H), 7.36 (t, J =9.8 Hz, 1H), 7.15 (dd, J =10.0 Hz, 9.8 Hz, 2H), 6.76 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 167.64, 140.61, 131.49, 130.67, 123.98, 103.19.

3.2.4 2-溴代萘(**S5**)的合成

化合物 **S4** (144 mg, 1.0 mmol) 溶解于 30 mL 甲苯中, 加入 PBr_3 (836 mg, 3.0 mmol), 溶液变成棕色, 有绿色固体析出. 升温至 90 °C 搅拌反应 2 h. 反应液冷却至室温后往体系中加入少量水中, 甲苯萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 20 : 1] 分离得紫色固体 147 mg, 产率 71%. m.p. 100~101 °C (lit.^[23d] m.p. 104.2~104.8 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (d, J =9.6 Hz, 2H), 7.63 (t, J =9.9 Hz, 1H), 7.35 (s, 2H), 7.23 (dd, J =9.6, 9.9 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.84, 137.27, 135.24, 127.48, 124.55, 118.75.

3.2.5 2-(三甲基硅基)乙炔基萘(**S6**)的合成

25 mL 反应管中依次加入化合物 **S5** (207 mg, 1.0 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (7 mg, 10 mol%) 和 CuI (4 mg, 20 mol%), 抽换氮气三次, 在氮气保护下加入 2 mL 重蒸的 Et_3N , 2 mL 重蒸的 THF 和三甲基硅基乙炔 (196 mg, 2.0 mmol). 然后升温至 40 °C 搅拌反应 1 h. 反应结束后将体系倒入 10% NH_4Cl 溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 20 : 1] 分离得蓝色固体 220 mg, 产率 98%. m.p. 72~73 °C (lit.^[23e] m.p. 73 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.23 (d, J =9.6 Hz, 2H), 7.52 (t, J =9.9 Hz, 1H), 7.47 (s, 2H), 7.15 (dd, J =9.9, 9.6 Hz, 2H), 0.36 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.25, 137.86, 136.94, 130.36, 124.07, 121.21, 103.35, 101.34, 0.21.

3.2.6 2-乙炔基萘(**S7**)的合成

KF (367 mg, 6.3 mmol) 溶解于 2 mL 水中, 加入溶于 10 mL DMF 中的化合物 **S6** (224 mg, 1.0 mmol), 室温搅拌反应 3 h. 反应结束后将体系倒入水中, 甲苯萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 20 : 1] 分离得蓝色固体 151 mg, 产率 99%. m.p. 63~64 °C (lit.^[23e] m.p. 65 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.27 (d, J =9.3 Hz, 2H), 7.57 (t, J =9.9 Hz, 1H), 7.51 (s, 2H), 7.19 (dd, J =9.9, 9.3 Hz, 2H), 3.56 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.08, 138.17, 137.17,

129.20, 124.12, 121.18, 83.24, 82.00.

3.2.7 2-氨基-1,3-萘二羧酸二乙酯(**S8**)的合成

参考文献[23f]. 将钠(0.325 g, 14.1 mmol)溶解于 15 mL 无水乙醇中得无色溶液. 加入化合物氨基乙酸乙酯 (1.78 g, 1.57 mmol) 于上述溶液中. **S2** (1.0 g, 7.14 mmol) 溶于 5 mL 无水乙醇中, 冰水浴冷却下滴加入到上述溶液中并保持体系温度低于 5 °C. 滴加完后体系在室温下搅拌反应 4 h. 反应结束后加入 60 mL 水, 用 CHCl_3 萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 5 : 1] 分离得橙黄色固体 1.23 g, 产率 61%. m.p. 91~92 °C (lit.^[23f] m.p. 93~94 °C). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.15 (d, J =10.3 Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.56 (dd, J =10.3 Hz, 9.4 Hz, 2H), 7.44 (t, J =9.4 Hz, 1H), 4.47 (q, J =7.1 Hz, 4H), 1.48 (t, J =7.1 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.52, 162.41, 146.05, 132.83, 132.58, 131.34, 99.68, 59.81, 14.65.

3.2.8 2-氨基-6-溴-1,3-萘二羧酸二乙酯(**S9**)的合成

参考文献[23d]. 化合物 **S8** (2.87 g, 10.0 mmol) 溶于 70 mL 氯仿中, 冰盐浴冷却下滴加稀释于 10 mL 氯仿中的 Br_2 (1.61 g, 10.1 mmol) 到上述溶液中并保持体系温度低于 0 °C. 滴加结束后在冰浴下反应 20 min, 撤去冰浴, 自然升温至室温搅拌反应 30 min. 反应结束后加入 200 mL 水, 用 CHCl_3 萃取三次, 合并有机相, 旋干后柱层析 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 5 : 1] 分离得橙黄色固体 3.6 g, 产率: 98%. m.p. 158~159 °C (lit.^[23d] m.p. 160~161 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.79 (d, J =11.7 Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.77 (d, J =11.7 Hz, 2H), 4.44 (q, J =7.1 Hz, 4H), 1.45 (t, J =7.1 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.14, 162.23, 144.14, 135.17, 129.28, 128.27, 100.83, 60.04, 14.59.

3.2.9 6-溴-1,3-萘二羧酸二乙酯(**S10**)的合成

参考文献[23d]. 化合物 **S9** (2.0 g, 5.46 mmol) 溶于 350 mL 二氧六环中, 加入浓硫酸 (535 mg, 5.46 mmol) 和对苯二酚 (600 mg, 5.45 mmol). 另取两个滴液漏斗, 其中一个漏斗中加入溶于 200 mL 二氧六环的对苯二酚 (11.20 g, 102 mmol). 另一个漏斗中加入溶于 200 mL 二氧六环的亚硝酸异戊酯 (12.5 g, 107 mmol). 然后室温下同时等速率的往体系中滴加, 溶液从橙色变成红色. 反应 3 h 后, 加入 500 mL 1 mol/L 亚硫酸钠水溶液, 用正己烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [V (石油醚) : V (二氯甲烷) = 1 : 1] 分离得红色固体 1.8 g, 产率 93%. m.p. 199~200 °C (lit.^[23d] m.p. 206~207 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.49 (d, J =11.2 Hz, 2H), 8.81 (s, 1H), 8.03 (d, J =11.2 Hz, 2H), 4.42 (q, J =7.1 Hz, 4H), 1.44 (t, J =7.1 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ :

164.64, 143.58, 142.20, 138.51, 137.17, 133.73, 117.70, 60.28, 14.51.

3.2.10 6-溴代萘(S11)的合成

将 24 g 五氧化二磷溶解于 35 mL 85%磷酸中制得 100%磷酸. 化合物 S12 (295 mg, 1.0 mmol)加入到上述新制的 100%磷酸中, 玻璃棒搅拌下升温至 130 °C 反应 30 min. 反应液冷却至室温后倒入冰水中, 甲苯萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=20:1]分离得蓝色固体 110 mg, 产率 53%. m.p. 105~106 °C (lit.^[23d] m.p. 106.5~108 °C); ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆) δ: 8.22 (d, *J*=10.6 Hz, 2H), 7.95 (t, *J*=3.8 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=10.6 Hz, 2H), 7.49 (d, *J*=3.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 138.69, 137.61, 134.58, 134.55, 126.18, 120.05.

3.2.11 6-(三甲基硅基)乙炔基萘(S12)的合成

25 mL 反应管中依次加入化合物 S11 (207 mg, 1.0 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7 mg, 10 mol%)和 CuI (4 mg, 20 mol%), 抽换氮气三次, 在氮气保护下加入 2 mL 重蒸的 Et₃N, 2 mL 重蒸的四氢呋喃(THF)和三甲基硅基乙炔 (196 mg, 2.0 mmol). 然后升温至 40 °C 搅拌反应 1 h. 反应结束后将体系倒入 10% NH₄Cl 溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=20:1]分离得蓝色固体 214 mg, 产率 96%. m.p. 60~61 °C (lit.^[23g] m.p. 62~63 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (d, *J*=10.1 Hz, 2H), 7.91 (t, *J*=3.7 Hz, 1H), 7.40 (d, *J*=3.7 Hz, 2H), 7.38 (d, *J*=10.1 Hz, 2H), 0.34 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 140.04, 137.88, 135.08, 131.98, 126.34, 119.12, 109.29, 97.04, 0.04.

3.2.12 6-乙炔基萘(S13)的合成

KF (367 mg, 6.3 mmol)溶解于 2 mL 水中, 加入溶于 10 mL DMF 中的化合物 S6 (224 mg, 1.0 mmol), 室温搅拌反应 3 h. 反应结束后将体系倒入水中, 甲苯萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=20:1]分离得蓝色固体 151 mg, 产率 99%. m.p. 81~82 °C (lit.^[23g] m.p. 82~84 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.25 (d, *J*=10.3 Hz, 2H), 7.93 (t, *J*=3.7 Hz, 1H), 7.42 (d, *J*=3.7 Hz, 2H), 7.39 (d, *J*=10.3 Hz, 2H), 3.30 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 140.08, 138.16, 135.00, 130.78, 126.29, 119.23, 87.68, 79.00.

3.2.13 *N,N'*-二(2-辛基十二烷基)-2,6-二(萘-6-乙炔基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺(1)的合成

在 25 mL 反应管中依次加入化合物 S7 (456 mg, 3.0 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7 mg, 10 mol%), CuI (4 mg, 20 mol%)和 DBNDI (985 mg, 1.0 mmol), 抽换氮气三次. 在

氮气保护下加入 2 mL Et₃N 和 2 mL THF. 然后升温至 40 °C 搅拌反应 2 h. 反应结束后将体系倒入 10% NH₄Cl 溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[V(石油醚): V(二氯甲烷)=2:1]分离得紫红色固体 732 mg, 产率 65%. m.p. >300 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.93 (s, 2H), 8.33 (d, *J*=9.7 Hz, 4H), 7.65 (s, 4H), 7.61 (t, *J*=9.8 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J*=9.8, 9.7 Hz, 4H), 4.20 (d, *J*=7.1 Hz, 2H), 2.08 (s, 2H), 0.83~1.36 (m, 78H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162.38, 161.70, 140.23, 138.72, 137.73, 137.40, 129.10, 127.06, 126.50, 125.13, 124.91, 124.26, 121.65, 101.22, 95.57, 77.33, 77.22, 77.01, 76.69, 44.89, 36.45, 31.93, 31.58, 30.13, 29.73, 29.68, 29.37, 26.39, 22.69, 14.14, 0.01; MS (MALDI-TOF) *m/z*: 1128 (M+H)⁺; HRMS (MALDI/DHB) calcd for C₇₈H₉₉N₂O₄ 1127.7599, found 1127.7595. Anal. calcd for C₇₈H₉₈N₂O₄: C 83.08, H 8.76, N 2.48; found C 82.90, H 9.05, N 2.32.

3.2.14 *N,N'*-二(2-辛基十二烷基)-2,6-二(萘-2-乙炔基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺(2)的合成

在 25 mL 反应管中依次加入化合物 S13 (456 mg, 3.0 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7 mg, 10 mol%), CuI (4 mg, 20 mol%)和 DBNDI (985 mg, 1.0 mmol), 抽换氮气三次. 在氮气保护下加入 2 mL Et₃N 和 2 mL THF. 然后升温至 40 °C 搅拌反应 2 h. 反应结束后将体系倒入 10% NH₄Cl 溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[V(石油醚): V(二氯甲烷)=2:1]分离得紫红色固体 682 mg, 产率 61%. m.p. >300 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.86 (s, 2H), 8.32 (d, *J*=10.3 Hz, 4H), 7.95 (t, *J*=3.6 Hz, 2H), 7.63 (d, *J*=10.3 Hz, 4H), 7.42 (d, *J*=3.6 Hz, 4H), 4.20 (d, *J*=7.1 Hz, 4H), 2.06 (s, 2H), 1.47~0.64 (m, 78H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162.13, 161.49, 140.16, 138.86, 136.99, 134.77, 130.97, 126.67, 126.43, 125.48, 124.91, 119.39, 106.54, 91.19, 77.33, 77.22, 77.02, 76.70, 44.85, 36.52, 31.92, 31.61, 30.14, 29.75, 29.70, 29.38, 26.39, 22.69, 14.13, 0.01; MS (MALDI-TOF) *m/z*: 1128 (M+H)⁺; HRMS (MALDI/DHB) calcd for C₇₈H₉₉N₂O₄ 1127.7599, found 1127.7607. Anal. calcd for C₇₈H₉₈N₂O₄: C 83.08, H 8.76, N 2.48; found C 82.69, H 8.97, N 2.32.

References

- [1] Lemal, D. M.; Goldman, G. D. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 923.
- [2] Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* **1976**, 32, 205.
- [3] (a) Rekka, E.; Chrysoselis, M.; Siskou, I.; Kourounakis, A. *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, 50, 904.
(b) Ishihara, M.; Wakabayashi, H.; Motohashi, N.; Sakagami, H. *Anticancer Res.* **2011**, 31, 515.

- (c) Yang, F.; Wang, H. F.; Zhang, L. Y.; Shi, W. Q.; Zhang, P.; Li, Y.; Yin, S. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 2106 (in Chinese). (杨芳, 王海峰, 张露昀, 石万棋, 张萍, 李颖, 尹述凡, 有机化学, **2011**, *31*, 2106.)
- (d) Wang, D. L.; Dong, Z. X.; Jiao, L. D. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1559 (in Chinese). (王道林, 董哲, 徐姣, 李帝, 有机化学, **2013**, *33*, 1559.)
- [4] Dong, J. X.; Zhang, H. L. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1097.
- [5] Ito, S.; Inabe, H.; Morita, N.; Ohta, K.; Kitamura, T.; Imafuku, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1669.
- [6] (a) Salman, H.; Abraham, Y.; Tal, S.; Meltzman, S.; Kapon, M.; Tessler, N.; Speiser, S.; Eichen, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2207.
(b) Zielinski, T.; Kedziorek, M. J.; Jurczak, J. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 838.
- [7] (a) Wang, X.; Ng, J. K.-P.; Jia, P.; Lin, T.; Cho, C. M.; Xu, J.; Lu, X.; He, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5534.
(b) Amir, E.; Amir, R. J.; Campos, L. M.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10046.
(c) Koch, M.; Blacque, O.; Venkatesan, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1580.
(d) Murai, M.; Amir, E.; Amir, R. J.; Hawker, C. J. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2721.
(e) Ghazvini Zadeh, E. H.; Tang, S.; Woodward, A. W.; Liu, T.; Bondar, M. V.; Belfield, K. D. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8495.
(f) Murai, M.; Takami, K.; Takeshima, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1798.
- [8] (a) Wang, F. K.; Lai, Y. H.; Kocherginsky, N. M.; Koteski, Y. Y. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 995.
(b) Wang, F. K.; Lai, Y. H.; Han, M. Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3222.
- [9] Cristian, L.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Donnadieu, B.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Razus, A. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3543.
- [10] (a) Kurotobi, K.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944.
(b) Wang, F. K.; Lin, T. T.; He, C. B.; Chi, H.; Tang, T.; Lai, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10448.
(c) Ince, M.; Bartelmess, J.; Kiessling, D.; Dirian, K.; Martinez-Diaz, M. V.; Torres, T.; Guldi, D. M. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1472.
- [11] (a) Yamaguchi, Y.; Maruya, Y.; Katagiri, H.; Nakayama, K.; Ohba, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2316.
(b) Yamaguchi, Y.; Ogawa, K.; Nakayama, K.; Ohba, Y.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19095.
(c) Yao, J. J.; Cai, Z. X.; Liu, Z. T.; Yu, C. M.; Luo, H. W.; Yang, Y.; Yang, S. F.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2039.
- [12] Puodziukynaitė, E.; Wang, H. W.; Lawrence, J.; Wise, A. J.; Russell, T. P.; Barnes, M. D.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11043.
- [13] Nishimura, H.; Ishida, N.; Shimazaki, A.; Wakamiya, A.; Saeki, A.; Scott, L. T.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656.
- [14] Xin, H. S.; Ge, C. W.; Yang, X. D.; Gao, H. L.; Yang, X. C.; Gao, X. K. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6701.
- [15] (a) Lokey, R. S.; Iverson, B. L. *Nature* **1995**, *375*, 303.
(b) Zych, A. J.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8898.
(c) Pantoş, G. D.; Pengo, P.; Sanders, J. K. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 194.
- [16] (a) Redmore, N. P.; Rubtsov, I. V.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8769.
(b) Kelley, R. F.; Tauber, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4779.
(c) Reczek, J. J.; Villazor, K. R.; Lynch, V.; Swager, T. M.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7995.
- [17] (a) Takenaka, S.; Yamashita, K.; Takagi, M.; Uto, Y.; Kondo, H. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1334.
(b) Rogers, J. E.; Weiss, S. J.; Kelly, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 427.
(c) Abraham, B.; McMasters, S.; Mullan, M. A.; Kelly, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4293.
- [18] Miller, L. L.; Mann, K. R. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417.
- [19] (a) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478.
(b) Würthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1037.
(c) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259.
- [20] (a) Gao, X. K.; Di, C. A.; Hu, Y. B.; Yang, X. D.; Fan, H. Y.; Zhang, F.; Liu, Y. Q.; Li, H. X.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3697.
(b) Hu, Y. B.; Gao, X. K.; Di, C. A.; Yang, X. D.; Zhang, F.; Liu, Y. Q.; Li, H. X.; Zhu, D. B. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1204.
(c) Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C. A.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L. S.; Mannsfeld, C.; Yuan, W.; Sirringhaus, H.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2338.
(d) Hu, Y. B.; Wang, Z. L.; Zhang, X.; Yang, X. D.; Li, H. X.; Gao, X. K. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 1428.
- [21] Chang, J.; Ye, Q.; Huang, K.; Zhang, J. Chen, Z.; Wu, J.; Chi, C. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2964.
- [22] Li, Y. H.; Zhang, G. X.; Zhang, W.; Wang, J. G.; Chen, X.; Liu, Z. T.; Yan, Y. L.; Zhao, Y. S.; Zhang, D. Q. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3207.
- [23] (a) Zhang, J.; Petoud, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1264.
(b) Nozoe, T.; Takase, K.; Shimazaki, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1644.
(c) Takase, K.; Asao, T.; Takagi, Y.; Nozoe, T. *Chem. Commun. (London)* **1968**, 368b.
(d) McDonald, R. N.; Richmond, J. M.; Curtis, J. R.; Petty, H. E.; Hoskins, T. L. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1811.
(e) Koch, M.; Blacque, O.; Venkatesan, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1580.
(f) Nozoe, T.; Seto, S.; Matsumura, S.; Murase, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1179.
(g) Ito, S.; Inabe, H.; Okujima, T.; Morita, N.; Watanabe, M.; Harada, N.; Imafuku, K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7090.
- [24] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc, Wallingford CT, **2009**.
- [25] Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973.

(Li, L.; Lu, Z.)