

萸封端的引达省并二噻吩类衍生物的设计合成及性质研究

彭培珍^{a,b} 李晶^b 侯斌^b 辛涵申^b 程探宇^{*,a} 高希珂^{*,b}

(^a 上海师范大学化学与材料科学学院 上海 200234)

(^b 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)

摘要 根据萸五元环的富电子性和七元环的缺电子性,设计合成了两个基于引达省并二噻吩(IDT)和萸的同分异构体化合物 **1** 和 **2**,对其紫外-可见吸收光谱、电化学及质子响应等物理化学性质进行了研究.化合物 **1** 和 **2** 在物理化学性质和有机场效应晶体管(OFET)器件性能方面表现出明显差异,均具有可逆的质子响应特性,质子化之前的末端吸收峰在 400 到 600 nm 之间,随着 TFA 的加入,吸收峰红移至 550 到 850 nm 之间,充分质子化时(TFA 体积比约为 1%)分别红移了约 200 和 177 nm. 化合物 **1** 和 **2** 质子化之前在二氯甲烷溶液中的颜色均为红色,充分质子化后变为蓝色,加入三乙胺恢复至原来的颜色.采用旋涂的方法制备了化合物 **1** 和 **2** 的 OFET 薄膜器件,其空穴迁移率表现出数量级的差异,分别为 4.14×10^{-3} 和 $1.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 研究结果表明,萸通过缺电子的七元环和富电子的五元环与 IDT 不同的键连方式,对相应材料的 OFET 器件性能和物理化学性质有较大影响,为研究基于萸的有机功能分子提供了新思路.

关键词 萸;引达省并二噻吩;同分异构体;有机场效应晶体管

Design, Synthesis and Properties of Indacenodithiophene Derivatives End-Capped with Azulene

Peng, Peizhen^{a,b} Li, Jing^b Hou, Bin^b Xin, Hanshen^b Cheng, Tanyu^{*,a} Gao, Xike^{*,b}

(^a College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

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

Abstract Two isomers of azulene and indacenodithiophene (IDT)-based compounds **1** and **2** were designed and synthesized, according to the different connections of azulene unit with IDT through its electron-rich five-membered ring and the electron-deficient seven-membered ring, respectively. The UV-Vis spectra, electrochemical properties and proton-responsive properties of **1** and **2** were studied. Compounds **1** and **2** show obviously different physicochemical properties and device performance of organic field-effect transistors (OFET). Both compounds **1** and **2** have reversible proton response characteristics. The end absorption peaks of these two compounds are between 400 and 600 nm before protonation. With the addition of trifluoroacetic acid (TFA), the absorption peaks are red shifted to 550~850 nm. When they are protonated fully (TFA volume ratio is about 1%), they are red shifted about 200 and 177 nm, respectively. The color of compounds **1** and **2** in dichloromethane solution before protonation is red after the adequate protonation. It turned to blue and returned to its original color after the addition of triethylamine. OFET thin film devices of **1** and **2** showed an order of magnitude difference, with hole mobilities of 4.14×10^{-3} and $1.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. The different connections of IDT and azulene units through the electronic rich five-membered ring and the electronic deficient seven-membered ring of azulene greatly affect the materials' device performance as well as their physicochemical properties, providing valuable insights for developing azulene-based novel organic functional molecules.

Keywords azulene; indacenodithiophene; isomer; organic field effect transistors

* Corresponding authors. E-mail: tycheng@shnu.edu.cn; gaoxk@mail.sioc.ac.cn.

Received May 6, 2020; revised May 22, 2020; published online May 29, 2020.

Dedicated to the 40th anniversary of Chinese Journal of Organic Chemistry.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21522209, 21790362), and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (Nos. 19XD1424700, 18JC1410600).

国家自然科学基金(Nos. 21522209, 21790362)和上海市科学技术委员会(Nos. 19XD1424700, 18JC1410600)资助项目.

萹, 与萘互为同分异构体, 是一种青蓝色的具有特殊分子结构的非苯芳香化合物. 从分子结构来看, 萹是由缺电子的七元环和富电子的五元环耦合而成, 具有较大的分子偶极矩(约 1.08 D)^[1]. 与萘相比, 萹具有非镜面对称的分子前线轨道(HOMO/LUMO), 其第一激发单重态的电子排斥能较小, 具有较低的能隙. 萹独特的分子结构使其具有不同于其他传统芳香化合物的物理化学性质^[2]. 具有独特物理化学性质的萹类化合物已被应用于非线性光学材料^[3]、有机场效应晶体管^[4]、单分子器件^[5]、有机太阳能电池(OPV)^[6]、近红外材料^[7]、电致发光材料^[8]等领域. 2017 年, 本课题组分别将萹的 2-位和 6-位通过炔键与缺电子的萘二酰亚胺(NDI)相连合成了两个同分异构体, 并将其应用于 OFET 的研究. 两个化合物均表现出 *n*-型半导体的传输性能, 其中通过萹缺电子的七元环与 NDI 相连的化合物具有更优的器件性能^[9]. 最近, Hu 等^[10]分别通过萹的 2-位和 6-位与萘二噻吩酞二亚胺(NDTI)相连, 合成了两个同分异构体化合物 NDTI-B2Az 和 NDTI-B6Az, 其中通过萹的 2-位与 NDTI 相连的化合物 NDTI-B2Az, 表现出 *p*-型半导体的传输性能, 而通过萹的 6-位与 NDTI 相连的化合物 NDTI-B6Az, 表现出 *n*-型半导体的传输性能. 这些研究结果表明, 结构异构可以对相应材料的器件性能和载流子传输类型产生显著影响.

引达省并二噻吩(Indacenodithiophene, IDT)具有刚性的梯形平面结构和较低的 HOMO 能级, 有利于形成较强的分子间 π - π 相互作用, 从而获得较高的载流子迁移率^[11]. 根据 IDT 的结构特点, 可以通过改变取代基、桥连碳原子以及两侧杂环等方式对其进行化学修饰和衍生, 进而调节其物理化学性质以及分子堆积方式等, 从而提高其器件性能^[12]. 鉴于萹五元环的富电子性和七元环的缺电子性, 拟分别通过萹的五元环和七元环与富电子的 IDT 键连获得具有不同物理化学性质和分子堆积方式的有机半导体分子, 并研究其构效关系. 基于此, 我们将萹的五元环(2-位)和七元环(6-位)溴代物分别与 2,7-二(三甲基锡)-4,4,9,9-四己基-引达省并二噻吩进行 Stille 偶联反应, 得到两个同分异构体化合物 **1** 和 **2** (图 1), 并对其物理化学性质和 OFET 性能进行研究.

1 结果与讨论

1.1 合成与表征

化合物 **1** 和 **2** 的合成路线如 Scheme 1 所示. 参考文献[9]和[13]的合成方法, 从起始原料 **S1** 出发, 通过几步合成得到两个中间体 **S5** 和 **S9**. **S5** 和 **S9** 分别与 2,7-二(三甲基锡)-4,4,9,9-四己基-引达省并二噻吩(**M1**)发生 Stille 偶联反应得到目标化合物 **1** 和 **2**, 产率分别为 73%和

94%.

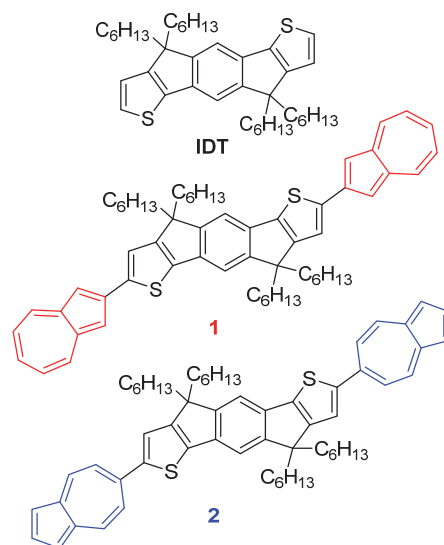


图 1 化合物 IDT、**1** 和 **2** 的化学结构式

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

用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、质谱及元素分析等手段对目标化合物 **1** 和 **2** 的分子结构进行了表征. 图 2 为化合物 IDT、**1** 和 **2** 的 ^1H NMR 谱图. 与 IDT 相比, 化合物 **1** 和 **2** 化学位移由于萹单元的引入均向低场移动. 化合物 **1** 中萹单元的化学位移依次为 δ 8.29 (4,8-位), 7.57 (1,3-位), 7.43 (6-位), 7.16 (5,7-位); 化合物 **2** 中萹单元的化学位移依次为 δ 8.30 (4,8-位), 7.79 (2-位), 7.60 (5,7-

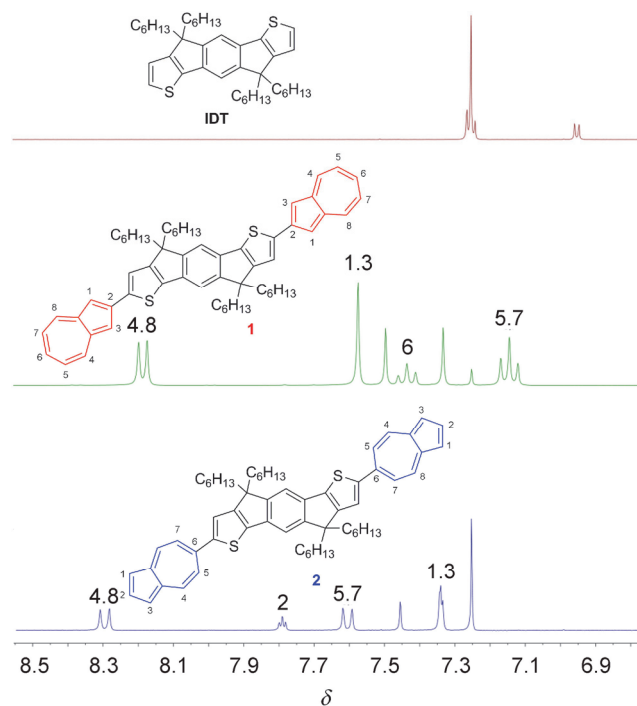
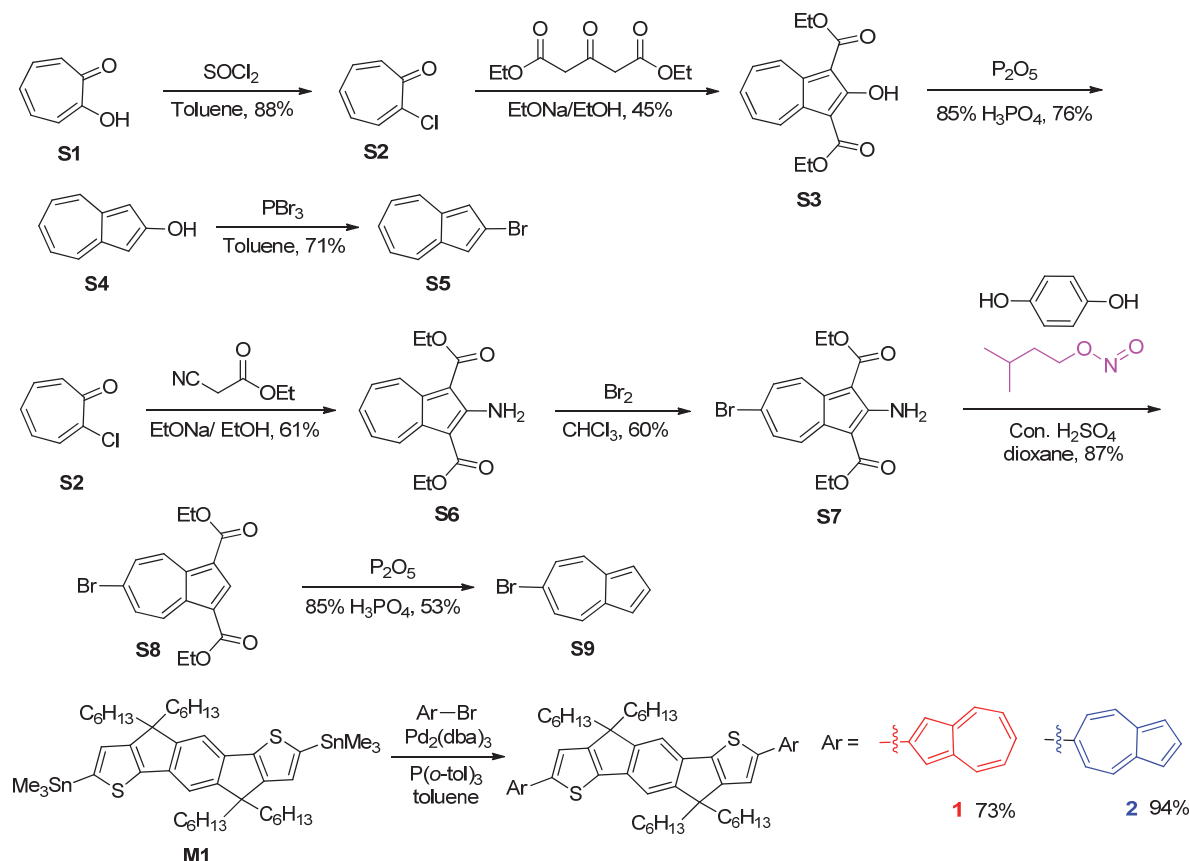


图 2 化合物 IDT、**1** 和 **2** 的 ^1H NMR 谱(CDCl_3)

Figure 2 ^1H NMR spectra of compounds IDT, **1** and **2**



图式 1 化合物 1 和 2 的合成路线
Scheme 1 Synthetic route of compounds 1 and 2

位), 7.34 (1,3-位). 结果表明, 通过萘七元环与 IDT 键连的化合物 2 具有更低场的化学位移. 室温条件下, 化合物 1 和 2 在二氯甲烷、氯仿、甲苯及四氢呋喃等有机溶剂中均具有良好的溶解性, 利于用溶液加工法制备其半导体器件. 热重分析(TGA)曲线显示化合物 1 和 2 失重 5% 时的温度分别为 416 和 412 °C, 表明两个化合物均具有良好的热稳定性. 差示扫描热量(DSC)曲线显示化合物 2 在室温到 350 °C 之间没有明显的吸放热峰, 表明化合物 2 没有发生明显相变. 而化合物 1 在 53~90 °C 之间有微小的吸放热峰, 这种微小的固-固相变可能来自烷基链的扰动.

1.2 理论计算

采用 Gaussian 09 在 B3LYP/6-31G(d,p) 计算平台对化合物 1 和 2 的分子构型进行优化, 并用密度泛函理论(DFT)计算了两个化合物的 HOMO/LUMO 轨道能级. 如图 3 所示, 两个化合物中 IDT 与萘环的二面角分别为 0.9° 和 28.7°, 即化合物 1 具有更好的平面性. 化合物 1 和 2 的 HOMO 轨道电子云主要集中在 IDT 和萘的五元环上, 而 LUMO 轨道电子云较均匀地离域在整个骨架上. 与 IDT 母核的前线分子轨道能级(HOMO: -4.98 eV, LUMO: -1.23 eV)相比, 化合物 1 的 HOMO 能级升

高, 为 -4.70 eV; 而 2 的 HOMO 能级降低, 为 -5.01 eV. 与 IDT 母核相比, 化合物 1 和 2 的 LUMO 能级均有一定程度的降低, 分别为 -2.25 和 -2.35 eV. 因此, 通过萘的五元环与 IDT 相连的化合物 1, 具有较好的平面性和较高的 HOMO 能级, 有利于分子间的电荷传输.

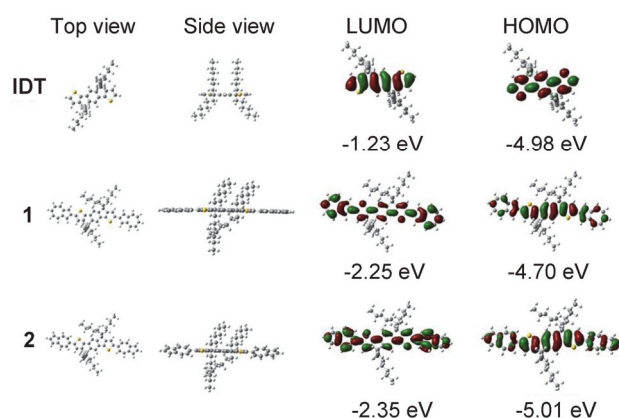


图 3 化合物 IDT、1 和 2 的前线分子轨道能级及电子云分布情况

Figure 3 Frontier molecular orbital energy levels and electron cloud distribution of compounds IDT, 1 and 2

1.3 光谱及电化学性质

图 4a 给出了化合物 1、2 和 IDT 在二氯甲烷溶液中

和薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱. 表 1 列出了化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 的光谱、电化学以及理论计算数据. 与溶液中的吸收光谱相比, **IDT** 在薄膜中的吸收光谱未发生明显变化, 其吸收峰在 300~400 nm 之间; 化合物 **1** 和 **2** 在二氯甲烷溶液中的末端吸收在 400 到 650 nm 之间, 其最大吸收峰分别为 525 和 518 nm; 化合物 **1** 和 **2** 在薄膜中的吸收峰变宽, 最大吸收峰分别红移至 551 和 538 nm, 分别红移了 26 和 20 nm, 且伴随一个小的肩峰出现, 表明化合物 **1** 和 **2** 在薄膜状态下呈现 J-型分子堆积. 与 **IDT** ($6.43 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 相比, 化合物 **1** 和 **2** 由于萘单元的引入增加了其共轭程度, 从而增大了其摩尔消光系数 ϵ (分别为 1.36×10^{-5} 和 $1.12 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 其中 **1** 的 ϵ 更高, 这可能是由于其分子中萘单元与 **IDT** 骨架间的二面角更小, 导致其共轭效应更强, 从而具有更高的摩尔消光系数. 由薄膜的末端吸收计算出化合物 **1** 和 **2** 的光学带隙 E_g 分别为 2.03 和 2.06 eV. 化合物 **1** 相对于 **2** 具有更红移的吸收光谱和更窄的光学带隙.

图 4b 为化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 在二氯甲烷溶液中测得的循环伏安(CV)曲线. 三者均在正向呈现不可逆的氧化还原峰, 其起始氧化电位分别为 0.22、0.33 和 0.27 V, 由

公式 $E_{\text{HOMO}}(\text{eV}) = -4.44 - E_{\text{onset}}^{\text{oxl}}$ (经二茂铁校正) 计算出化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 的 HOMO 能级分别为 -4.66, -4.77 及 -4.71 eV. 由 HOMO 能级结合光学带隙, 由公式 $E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) = E_{\text{HOMO}} + E_g$ 计算出三个化合物的 LUMO 能级分别为 -2.63、-2.71 和 -1.52 eV. 化合物 **1** 相对于化合物 **2** 具有更高的 HOMO 能级, 与理论计算结果相一致.

图 5 为化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 在 TFA 质子化过程中的紫外-可见吸收光谱及其质子响应照片. 我们采用紫外-可见吸收光谱对化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 质子化前后的光谱性质进行了研究. 并对其在不同体积比的 TFA 下质子化的过程进行监测. 化合物 **1** 和 **2** 的吸收光谱表现出相似的行为, 质子化之前的末端吸收峰在 400 到 600 nm 之间, 随着 TFA 的加入, 吸收峰红移至 550 到 850 nm 之间, 充分质子化时(TFA 体积比约为 1%)分别红移了约 200 (525→725 nm) 和 177 nm (518→695 nm). 化合物 **1** 和 **2** 质子化之前在二氯甲烷溶液中的颜色均为红色, 充分质子化后变为蓝色, 加入三乙胺恢复至原来的颜色, 表明两个化合物均具有可逆的质子响应特性. 为了排除 **IDT** 母核对质子化的影响, 在相同条件下进行了 **IDT** 的质子响应研究, 发现 **IDT** 也具有可逆的质子响应性质.

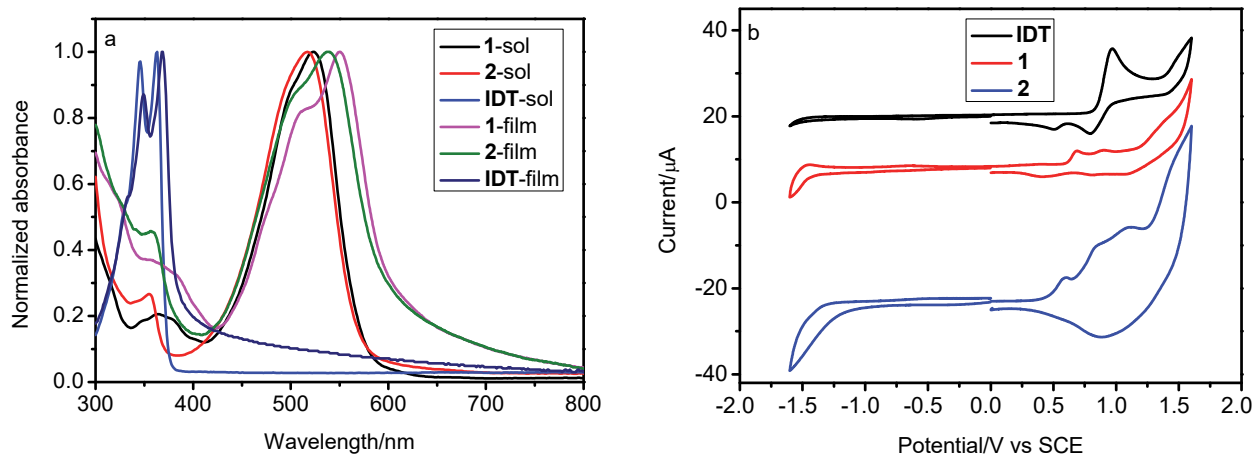


图 4 (a) 化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 在二氯甲烷溶液及薄膜中的紫外-可见吸收光谱; (b) 化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 在二氯甲烷(支持电解质: 0.1 mol/L $\text{Bu}_4^+\text{NPF}_6^-$, 参比电极: 饱和甘汞电极, 扫描速率: 100 mV/s)中测得的循环伏安曲线

Figure 4 (a) UV-vis absorption spectra of compounds **1**, **2** and **IDT** in dichloromethane and in thin film; (b) cyclic voltammograms of compounds **1**, **2** and **IDT** in dichloromethane (supporting electrolyte: 0.1 mol/L $\text{Bu}_4^+\text{NPF}_6^-$, reference electrode: SCE, scan rate: 100 mV/s)

表 1 化合物 **1**、**2** 和 **IDT** 的光谱、电化学和理论计算数据
Table 1 Optical, electrochemical and DFT calculation data for compounds **1**, **2** and **IDT**

Compd.	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		$E_{\text{HOMO}}^a/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^b/\text{eV}$	E_g^c/eV	$E_{\text{HOMO}}^d/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}^d/\text{eV}$
	Sol.	Film					
IDT	346, 365	349, 369	-4.71	-1.52	3.19	-4.98	-1.23
1	525	551	-4.66	-2.63	2.03	-4.70	-2.25
2	518	538	-4.77	-2.71	2.06	-5.01	-2.35

^a Calculated from $E_{\text{HOMO}}(\text{eV}) = -4.44 - E_{\text{onset}}^{\text{oxl}}$ (calibration by ferrocene). ^b Estimated from $E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) = E_{\text{HOMO}} + E_g$. ^c Estimated from the onset absorption of the thin film. ^d Estimated from DFT calculation.

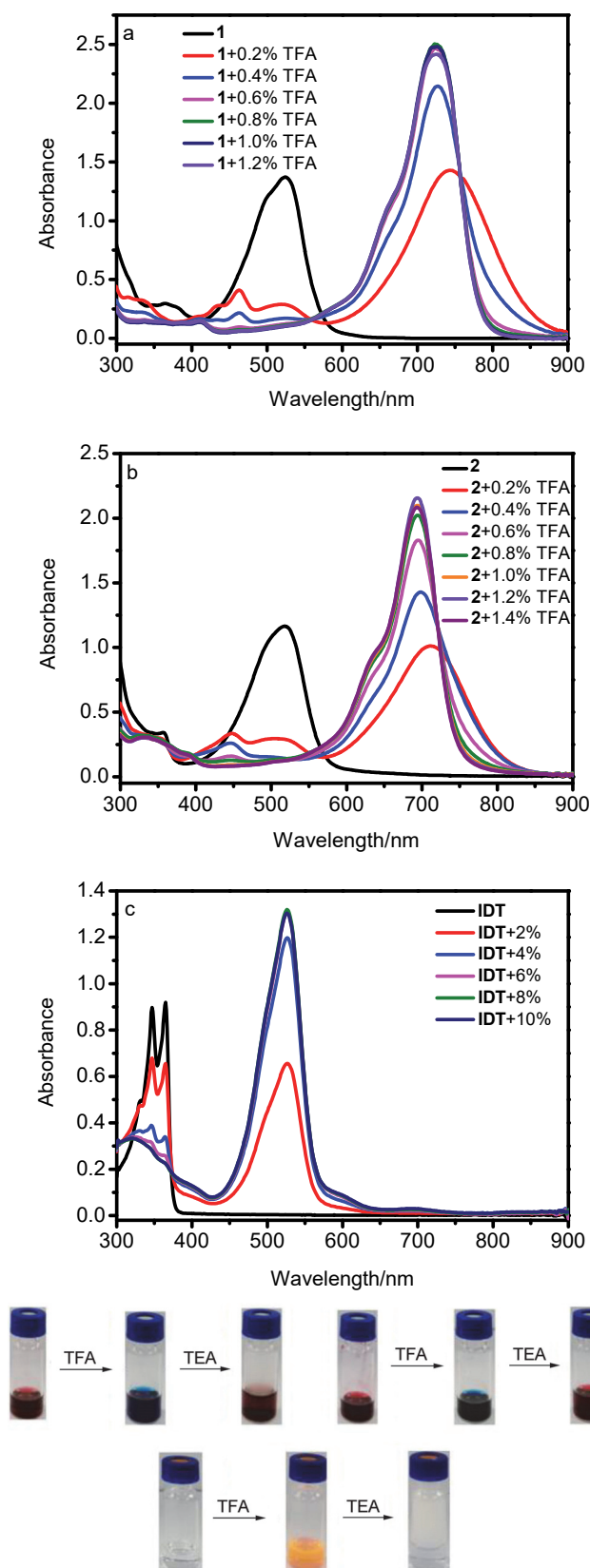


图5 化合物1和2及IDT在TFA质子化过程中的紫外-可见吸收光谱变化及其可逆的质子响应照片

Figure 5 UV-Vis absorption spectrum and reversible proton-response photos of compounds 1, 2 and IDT during TFA protonation

IDT在质子化之前的末端吸收峰在300到390 nm之间,最大吸收峰为365 nm,随着TFA的加入吸收峰红移至425到600 nm之间,充分质子化时(TFA体积比约为8%)红移了约161 nm (365→526 nm). IDT质子化之前在二氯甲烷溶液中的颜色为无色,充分质子化后变为橙黄色,加入三乙胺恢复至无色.因此,推测化合物1和2的质子响应特性可能是由萘五元环和IDT母核共同作用引起的,相关机理还在进一步研究中.

1.4 OFET性能研究

紫外-可见吸收光谱、电化学及理论计算的研究表明,化合物1和2在物理化学性质上存在一定差异.为了进一步研究结构异构对其电荷传输的影响,制备了两个化合物的OFET器件,研究了其OFET性能.将化合物1和2配成溶液($5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),旋涂在十八烷基三甲氧基硅烷(OTMS)修饰的 SiO_2/Si 基底上,然后用掩模板法在薄膜上沉积金源漏电极,制得底栅顶接触结构的OFET器件,在 N_2 氛围下用半导体测试仪测得OFET性能.图6为化合物1和2的OFET器件的转移曲线,两个化合物均表现出 p -型半导体传输特性.表2列出了化合物1和2的OFET器件性能的相关数据.从表中可以看出,两个化合物均表现出 p -型半导体传输性质,其新制备的未经薄膜退火处理的OFET器件表现出最优性能.基于化合物1的OFET器件的空穴迁移率为 $4.14 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,开关比为 $10^4 \sim 10^5$;基于化合物2的OFET器件的空穴迁移率为 $1.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,开关比为 $10^5 \sim 10^6$.从测试结果可以看出,化合物1的空穴迁移率均比化合物2高出约两个数量级.其可能原因是:理论计算和电化学研究表明,由萘富电子的五元环与IDT相连的化合物1具有更高的HOMO能级,更有利于空穴的传输.而在我们之前的工作中^[8],分别将萘的2/6-位与缺电子的NDI相连,两个化合物均表现出 n -型半导体性能,因通过萘的6-位与NDI相连的化合物的LUMO电子云在萘七元环具有较好的离域,表现出较高的电子迁移率.本文将萘2/6-位分别与富电子的IDT键连得到化合物1和2,二者均表现出 p -型半导体特性,其中通过萘2-位连接的化合物1的HOMO电子云具有较好的离域,而且化合物1相比于化合物2具有更好的分子骨架平面性,这使得化合物1具有更高的空穴迁移率.因此,可以通过改变末端萘单元所连接的共轭单元调控相应材料的载流子传输类型.

1.5 薄膜形貌表征

为了研究化合物薄膜的结构形貌和器件性能之间的关系,采用X射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)对两个化合物的薄膜形貌进行了表征.图7为化合物1和2的XRD图,化合物1和2在未经退火处理和 60°C

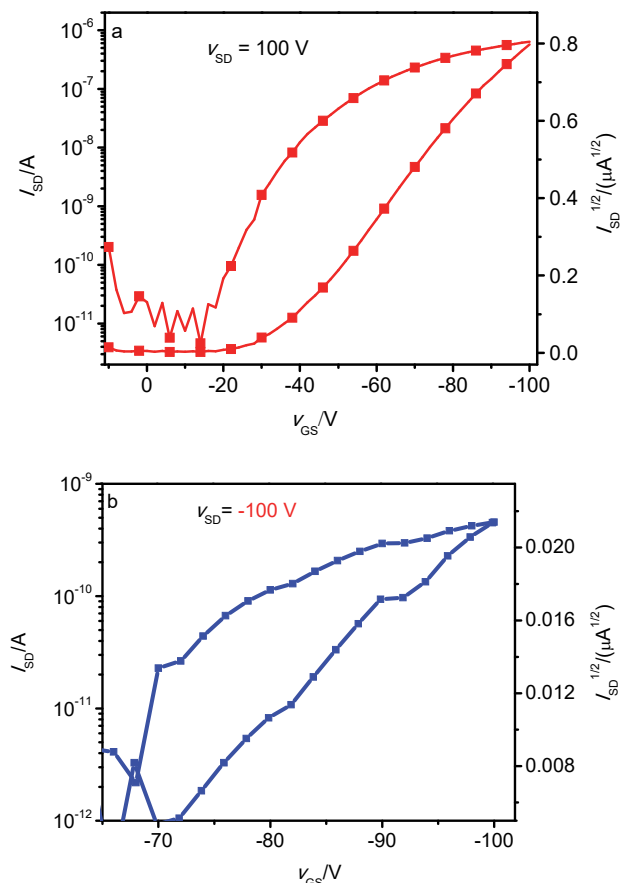


图6 基于化合物1和2的OFET器件转移曲线

Figure 6 Transfer curves of OFET device based on compounds 1 and 2

表2 化合物1和2的OFET器件性能

Table 2 Performance of OFET devices based on compounds 1 and 2

Compd.	$T_a/^\circ\text{C}$	$\mu_h(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ (Max)	V_T/V	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
1	As-spun	4.14×10^{-3}	-34.66	$10^4\sim 10^5$
	60	1.29×10^{-3}	-52.84	$10^4\sim 10^5$
2	As-spun	1.05×10^{-5}	-57.38	$10^5\sim 10^6$
	60	9.59×10^{-6}	-63.88	$10^5\sim 10^6$

退火条件下均没有出现明显的衍射峰, 表明其薄膜结晶性较差. 图8是化合物1和2新制备薄膜的AFM图, 从图中可以看出, 两个化合物的薄膜均具有良好的连续性, 但与化合物1相比, 化合物2的薄膜存在较多的缺陷, 导致大量载流子被捕获, 这可能是造成化合物2的OFET性能比化合物1差的原因之一.

2 结论

根据萘五元环的富电子性和七元环的缺电子性, 分别用两个2-位萘和6-位萘对引达省并二噻吩(IDT)进行封端, 设计合成了两个基于萘和IDT的同分异构体化合

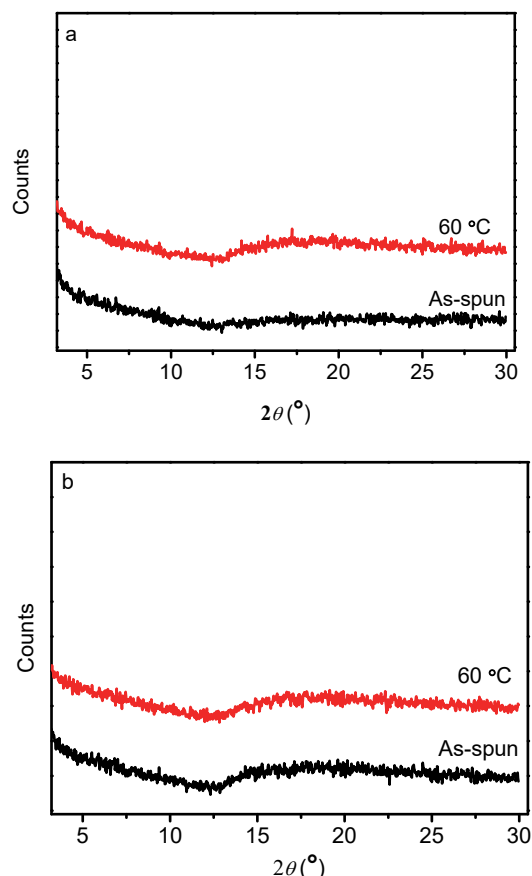


图7 化合物1(a)和2(b)的薄膜新制备和60 °C退火条件下的XRD图

Figure 7 XRD patterns of thin films of compounds 1 (a) and 2 (b) as-spun and annealed at 60 °C

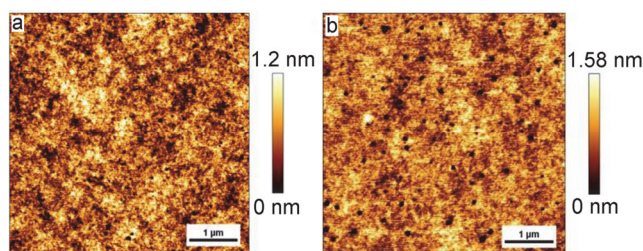


图8 化合物1(a)和2(b)薄膜未经退火处理的AFM图

Figure 8 AFM images of thin films of compounds 1 (a) and 2 (b) without annealing treatment

物1和2, 并用TGA、DSC、CV、紫外-可见吸收光谱等手段研究了两个化合物的物理化学性质. 化合物1和2在热力学、光谱和电化学等方面存在一定的差异. 研究发现两个化合物均具有可逆的质子响应特性. 化合物1和2质子化之后的末端吸收峰相对于质子化前分别红移了200和177 nm. 两个化合物质子化之前的颜色均为红色, 充分质子化后变为蓝色, 加入三乙胺恢复至原来的红色. 对其OFET性能进行了研究, 化合物1和2的OFET器件性能表现出数量级的差异, 其空穴迁移率分别为 4.14×10^{-3} 和 $1.05\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 研究结果表

明, 萘单元与 IDT 不同的键连方式较大地影响了其构筑的有机功能材料的器件性能和物理化学性质, 这为设计合成基于萘的有机功能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, Varian Mercury 300 或 JEOL 400 核磁共振波谱仪测定, 采用 CDCl_3 或 $\text{acetone-}d_6$ 作为溶剂, TMS 作为内标。用 Gaussian 09 在 B3LYP/6-311G+(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 DFT 计算。质谱(MS) MALDI-TOF 测定在 Bruker Biflex III MALDI-TOF 质谱仪上进行。元素分析由 Elementar Vario EL III 型元素分析仪测得。热重分析(TGA)由 TGA Q500 型热重分析仪测定, 在 N_2 氛围下, 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。差热分析(DSC)由 DSC Q2000 仪器测定, 在 N_2 氛围下升降温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。紫外-可见光谱(UV-vis)由 U-2910 或 UH4150 紫外可见光谱仪测得。电化学测试(CV)在计算机控制的 CHI810D 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, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂丝作为对电极, 样品溶于新蒸的二氯甲烷(浓度为 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$), $\text{Bu}_4\text{NPF}_6^-$ (0.1 mol/L)作为支持电解质, 扫描速度为 100 mV/s 。熔点由上海申光 SGW X-4 显微熔点仪测定。

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[12a]。将卓酚酮 S1 (1 g, 8.19 mmol)溶于 30 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 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 2 h, 白色固体消失, 体系变成深红色, 减压旋除过量的二氯亚砷和甲苯得到棕色固体, 柱层析分离 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 5 : 1$] 得白色固体 1.01 g, 产率 88%。m.p. $63\sim 64\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[12a] m.p. $64\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ : 7.90 (d, $J=9.3\text{ Hz}$, 1H), 7.34 (dd, $J=12.1, 8.3\text{ Hz}$, 1H), 7.19 (dd, $J=10.6, 8.3\text{ Hz}$, 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[12b]。将金属钠(4 g, 174 mmol)溶解于 50 mL 无水乙醇, 将 1,3-丙酮二羧酸二乙酯(4.34 g, 21.5 mmol)加入上述溶液中, 溶液变为乳白色。将 S2 (2.0 g, 14.0 mmol)溶于 6 mL 无水乙醇, 快速加入到上述溶液, 体系变成砖红色, 反应体系在室温下搅拌 12 h。向体系中加入 150 mL 水, 有橙色固体析出, 减压过滤, 将所得

橙色固体溶于 25 mL 冰乙酸中, 加入 80 mL 水稀释, 用 50 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 5 : 1$] 分离得橙黄色固体 1.82 g, 产率 45%。m.p. $93\sim 94\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[12b] m.p. $95\sim 96\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.76 (s, 1H), 9.36 (d, $J=6.1\text{ Hz}$, 2H), 7.84~7.52 (m, 3H), 4.51 (q, $J=7.0\text{ Hz}$, 4H), 1.48 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 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

参考文献[8]。24 g 五氧化二磷溶解于 38 mL 85%磷酸中制得 100%磷酸, 将化合物 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 $130\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 20 min。反应液冷却至室温后倒入冰水中, 用 30 mL 甲苯萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 10 : 1$] 分离得红色固体 880 mg, 产率 76%。m.p. $110\sim 111\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[17c] m.p. $115.5\sim 116.5\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ : 9.69 (s, 1H), 8.03 (d, $J=10.0\text{ Hz}$, 2H), 7.36 (t, $J=9.8\text{ Hz}$, 1H), 7.15 (dd, $J=10.0\text{ Hz}, 9.8\text{ Hz}$, 2H), 6.76 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ : 167.64, 140.61, 131.49, 130.67, 123.98, 103.19。

3.2.4 2-溴代萘(S5)的合成

参考文献[8]。将化合物 S4 (144 mg, 1.0 mmol)溶于 30 mL 甲苯中, 加入三溴化磷(836 mg, 3.0 mmol), 溶液变成棕色, 有绿色固体析出, 搅拌升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h, 待反应液冷却至室温, 向体系中加入少量水, 用 30 mL 甲苯萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 20 : 1$] 分离得紫色固体 147 mg, 产率 71%。m.p. $100\sim 101\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[17d] m.p. $104.2\sim 104.8\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (d, $J=9.6\text{ Hz}$, 2H), 7.63 (t, $J=9.9\text{ Hz}$, 1H), 7.35 (s, 2H), 7.23 (dd, $J=9.6, 9.9\text{ Hz}$, 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-氨基-1,3-萘二羧酸二乙酯(S6)的合成

参考文献[12c]。将乙醇钠(0.972 g, 14.3 mmol)溶于 20 mL 无水乙醇, 加入氰基乙酸乙酯(1.78 g, 1.57 mmol)于上述溶液中。将 S2 (1.0 g, 7.14 mmol)溶于 8 mL 无水乙醇中, 冰水浴下缓慢滴加至反应体系中, 并保持体系温度低于 $5\text{ }^\circ\text{C}$, 滴加完后在室温下搅拌反应 4 h。反应结束后加入 60 mL 水, 用 40 mL 氯仿萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 5 : 1$] 分离得到 1.23 g 橙黄色固体, 产率 61%。m.p. $91\sim 92\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[12b] m.p. $93\sim 94\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.15 (d, $J=10.3\text{ Hz}$, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.56 (dd, $J=10.3\text{ Hz}, 9.4\text{ Hz}$, 2H), 7.44 (t, $J=9.4\text{ Hz}$, 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.

3.2.6 2-氨基-6-溴-1,3-萘二羧酸二乙酯(S7)的合成

参考文献[12d]. 化合物 S6 (2.87 g, 10.0 mmol)溶于 50 mL 氯仿, 冰盐浴下缓慢滴加稀释于 10 mL 氯仿中的 Br_2 (1.61 g, 10.1 mmol)到上述溶液中, 保持体系温度低于 0°C . 滴加结束后在冰盐浴下反应 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 150 mL 氯仿萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 5 : 1$] 分离得橙黄色固体 3.6 g, 产率 98%. m.p. $158\sim 159^\circ\text{C}$ (lit.^[12c] m.p. $160\sim 161^\circ\text{C}$); ^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.

3.2.7 6-溴-1,3-萘二羧酸二乙酯(S8)的合成

参考文献[12c]. 化合物 S7 (2.0 g, 5.46 mmol)溶于 300 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). 然后在室温下同时等速率滴加至反应体系中, 溶液从橙色变成红色. 反应 4 h 后, 加入 500 mL 1 mol/L 亚硫酸钠水溶液, 用 300 mL 正己烷萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 1 : 1$] 分离得红色固体 1.8 g, 产率 93%. m.p. $199\sim 200^\circ\text{C}$ (lit.^[12c] m.p. $206\sim 207^\circ\text{C}$); ^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.

3.2.8 6-溴代萘(S9)的合成

参考文献[9]. 将 24 g 五氧化二磷溶于 38 mL 85%磷酸中制得 100%磷酸. 将化合物 S8 (295 mg, 1.0 mmol)加入至上述新制的 100%磷酸中, 搅拌升温至 130°C 反应 30 min. 待反应液冷却至室温后倒入冰水中, 用 30 mL 甲苯萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 20 : 1$] 分离得蓝色固体 110 mg, 产率 53%. m.p. $105\sim 106^\circ\text{C}$ (lit.^[12c] m.p. $106.5\sim 108^\circ\text{C}$); ^1H NMR (300 MHz, $\text{acetone}-d_6$) 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); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ :

138.69, 137.61, 134.58, 134.55, 126.18, 120.05.

3.2.9 2,7-二(2-萘基)-4,4,9,9-四己基-引达省并二噻吩(1)的合成

将 2,7-二(三甲基锡)-4,4,9,9-四己基-引达省并二噻吩(M1) (464 mg, 0.5 mmol), S5 (311 mg, 1.5 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (10% mmol), $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (20% mmol)溶于 10 mL 重蒸甲苯中, 抽换 3 次 N_2 , 反应液在 80°C 下搅拌 12 h, 待反应液冷却至室温, 向反应体系中加入少量水, 用 5 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 20 : 1$] 分离得绿色固体 325 mg, 产率 73%. m.p. $140\sim 143^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.18 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.43 (t, $J=9.8$ Hz, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.14 (t, $J=9.7$ Hz, 2H), 2.06 (td, $J=12.8, 4.4$ Hz, 2H), 1.93 (td, $J=12.8, 4.4$ Hz, 2H), 1.12 (s, 12H), 1.03~0.83 (m, 4H), 0.77 (t, $J=6.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.81, 153.59, 144.54, 143.65, 142.8, 141.61, 136.18, 135.49, 134.78, 124.41, 120.56, 113.57, 113.36, 54.18, 39.41, 31.72, 29.85, 24.31, 22.70, 14.12; MS (MALDI-TOF) m/z : 855.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$; HRMS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{S}_2$ 854.4919, found 854.49135. Anal. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{S}_2$: C 84.25, H 8.25; found C 84.03, H 8.42.

3.2.10 2,7-二(6-萘基)-4,4,9,9-四己基-引达省并二噻吩(2)的合成

将 2,7-二(三甲基锡)-4,4,9,9-四己基-引达省并二噻吩 M1 (464 mg, 0.5 mmol), S9 (311 mg, 1.5 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (10% mmol), $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (20% mmol)溶于 10 mL 重蒸甲苯中, 抽换 N_2 三次, 反应液在 80°C 下搅拌 12 h, 反应液冷却至室温, 向反应体系中加入少量水, 5 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相, 浓缩后, 柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 20 : 1$] 分离得绿色固体 402 mg, 产率 94%. m.p. $140\sim 142^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.30 (d, $J=10.4$ Hz, 2H), 7.79 (t, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J=10.4$ Hz, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.33 (d, $J=2.3$ Hz, 3H), 2.05~1.99 (m, 2H), 1.92~1.86 (m, 2H), 1.17~1.12 (m, 12H), 1.03~0.83 (m, 4H), 0.78 (t, $J=6.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.92, 153.56, 149.76, 144.20, 143.92, 138.66, 136.38, 136.20, 135.69, 120.85, 120.64, 118.92, 113.61, 77.43, 77.11, 76.79, 54.46, 39.29, 31.70, 29.82, 24.34, 22.70, 14.12; MS (MALDI-TOF) m/z : 855.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$; HRMS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{S}_2$ 854.4919, found 854.49135. Anal. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{S}_2$: C 84.25, H 8.25; found C 83.98, H 8.32.

辅助材料(Supporting Information) 热重分析曲线、差示扫描热量曲线、核磁谱图和低分辨及高分辨质谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Lemal, D. M.; Goldman, G. D. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 923.
- [2] (a) Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205.
(b) Dong, J.; Zhang, H. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1097.
(c) Ou, L.; Zhou, Y.; Wu, B.; Zhu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 1903.
- [3] (a) Cristian, L.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Donnadieu, B.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Razus, A. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3543.
(b) Migalska-Zalas, A.; El kouari, Y.; Touhtouh, S. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1639.
(c) Wang, X.; Ng, J. K.-P.; Jia, P.; Lin, T.; Cho, C. M.; Xu, J.; Lu, X.; He, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5534.
- [4] (a) Yamaguchi, Y.; Maruya, Y.; Katagiri, H.; Nakayama, K.-I.; Ohba, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2316.
(b) Yamaguchi, Y.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-I.; Ohba, Y.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19095.
(c) Yamaguchi, Y.; Takubo, M.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-I.; Koganezawa, T.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1133.
(d) Xin, H.; Li, J.; Ge, C.; Yang, X.; Xue, T.; Gao, X. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 975.
(e) Xin, H.; Ge, C.; Jiao, X.; Yang, X.; Rundel, K.; McNeill, C. R.; Gao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1322.
(f) Xin, H.; Ge, C.; Gao, H.; Yang, X.; Gao, X. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6701.
- [5] (a) Xia, J.; Capozzi, B.; Wei, S.; Strange, M.; Batra, A.; Moreno, J. R.; Amir, R. J.; Amir, E.; Solomon, G. C.; Venkataraman, L. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2941.
(b) Schwarz, F.; Koch, M.; Kastlunger, G.; Berke, H.; Stadler, R.; Venkatesan, K.; Lortscher, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11781.
(c) Yang, G.; Sara, S.; Liu, Z.; Li, X.; Hatef, S.; Tan, Z.; Li, R.; Zheng, J.; Dong, X.; Liu, J.; Yang, Y.; Shi, J.; Xiao, Z.; Zhang, G.; Colin, L.; Hong, W.; Zhang, D. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7505.
(d) Cai, S.; Deng, W.; Huang, F.; Chen, L.; Tang, C.; He, W.; Long, S.; Li, R.; Tan, Z.; Liu, J.; Xiao, Z.; Zhang, D.; Hong, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1.
(e) Huang, C.; Jevric, M.; Borges, A.; Olsen, S. T.; Hamill, J. M.; Zheng, J.-T.; Yang, Y.; Rudnev, A.; Baghernejad, M.; Broekmann, P.; Petersen, A. U.; Wandlowski, T.; Mikkelsen, K. V.; Solomon, G. C.; Brøndsted Nielsen, M.; Hong, W. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15436.
- [6] Puodziukynaite, E.; Wang, H. W.; Lawrence, J.; Wise, A. J.; Rus-sell, T. P.; Barnes, M. D.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11043.
- [7] Zhou, Y.; Zhuang, Y.; Li, X.; Hans, A.; Yu, L.; Ding, J.; Zhu, L. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7642.
- [8] (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) Tsurui, K.; Murai, M.; Ku, S.-Y.; Hawker, C. J.; Robb, M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7338.
- [9] Xin, H.; Ge, C.; Fu, L.; Yang, X.; Gao, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 711 (in Chinese).
(辛涵中, 葛从武, 傅丽娜, 杨笑迪, 高希珂, 有机化学, **2017**, *37*, 711.)
- [10] Ran, H.; Duan, X.; Zheng, R.; Xie, F.; Chen, L.; Zhao, Z.; Han, R.; Lei, Z.; Hu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 23225.
- [11] Zhai, W.; Zhou, E. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2786 (in Chinese).
(翟文超, 周二军, 有机化学, **2016**, *36*, 276.)
- [12] (a) Lin, Y.; He, Q.; Zhao, F.; Huo, L.; Mai, J.; Lu, X.; Su, C.; Li, T.; Wang, Y.; Zhu, J.; Sun, Y.; Wang, C.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2973.
(b) Cai, L. P.; Moehl, T.; Moon, S. J.; Decoppet, J. D.; Robin, H. B.; Xue, Z. S.; Liu, B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 106.
(c) McDonald, R. N.; Richmond, J. M.; Curtis, J. R.; Petty, H. E.; Hoskins, T. L. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1811.
(d) Gao, H.; Yang, X.; Xin, H.; Gao, T.; Gong, H.; Gao, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2680 (in Chinese).
(高洪磊, 杨笑迪, 辛涵中, 高铁阵, 龚和贵, 高希珂, 有机化学, **2018**, *38*, 2680.)
(e) Zhang, J.; Petoud, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1264.
(f) Huang, H.; Du, Z.; Huang, C.; Zhang, J.; Liu, S.; Fu, N.; Zhao, B.; Yang, R.; Huang, W. *Polymer* **2019**, *162*, 11.
(g) Bai, H.; Wang, Y.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8426.
- [13] (a) Nozoe, T.; Takase, K.; Shimazaki, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1644.
(b) Nozoe, T.; Seto, S.; Matsumura, S.; Murase, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1179.

(Li, L.; Fan, Y.)