

含四元环的多环芳香化合物的研究进展

崔英翠 夏德斌*

(哈尔滨工业大学化工与化学学院 哈尔滨 150001)

摘要 含四元环的多环芳香化合物通常能够表现出独特的光物理和化学性质, 在很多领域具有潜在应用价值. 分别针对线型、角型、螺旋型和环型含四元环多环芳香化合物的合成方法、分子堆积方式、光电性质及载流子迁移率等方面进行归纳总结. 研究表明, 表面合成法更利于制得规则形貌的多环芳香化合物; 线型类分子表现出了较高的载流子迁移率; 角型分子通常显示出更高的反芳香性; 螺旋型分子具有好的旋光性及更大的光学带隙, 且该类材料中四元环的个数及其所在分子中的位置对材料的光电性质有着决定性的影响.

关键词 多环芳香化合物; 有机共轭化合物; 四元环; 反芳香性

Recent Advances of Polycyclic Aromatic Compounds
Containing Four-Membered Rings

Cui, Yingcui Xia, Debin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Polycyclic aromatic compounds containing four-membered rings usually exhibit unique photophysical and chemical properties, and have potential application value in many fields. The synthesis methods, intermolecular stacking behaviors, photoelectric properties and carrier mobilities of linear, angular, helical, and ring-shaped polycyclic aromatic compounds containing four-membered rings are reviewed. The research shows that the surface synthesis method is more conducive to the preparation of regular-shaped polycyclic aromatic compounds, linear molecules show higher carrier mobilities, angular molecules usually show higher anti-aromaticity, and helical molecules have optical rotation properties and a larger optical band gap. It should be emphasized that the numbers of four-membered rings and its position in molecules have a decisive influence on their photoelectric properties.

Keywords polycyclic aromatic compound; organic conjugated compound; four-membered ring; anti-aromaticity

19 世纪中期, 人们首次在煤焦油中发现了多环芳香化合物, 由于其具有较大的共轭体系, 分子间能隙较小且 π - π 相互作用很强, 使得这类化合物在发光^[1]、光电转换^[2]及超导^[3]等方面拥有重要的研究价值和发展前景. 此外, 多环芳香类化合物因其独特的分子结构而具有很多优异的物理和化学性质, 在太阳能电池^[4]、有机场效应晶体管^[5]、发光材料^[6]、应力响应材料^[7]和膜分离^[8]等领域得到了广泛的应用^[9].

许多多环芳香化合物是由稠合的苯类或杂环芳香环组成的^[10], 然而, 将具有反芳香性的分子引入到芳香体系中已成为当今的研究热点^[11]. 芳香性化合物因其 π

电子的离域而变得稳定, 但有些分子却由于 π 电子的离域而变得更加不稳定. 这种因 π 电子的离域而导致体系能量大大提高、热力学稳定性大大下降的性质被称为反芳香性. 一般来说, 具有 $4n$ 个 π 电子的环状共轭体系是反芳香性的^[12]. 反芳香族化合物由于与类似的芳香族体系相比具有较小的能带隙, 理论上具有较高的极化率, 可以改善分子间的相互作用, 因此成为光电子领域的热门候选材料. 环丁二烯是 4π 电子高度不稳定的反芳香环^[13], 但它与适当的芳香片段稠合可以得到相对稳定的 π 体系. 因此, 研究含环丁二烯的多环芳香化合物具有重要的意义, 但是其合成一直具有挑战性, 阻碍

* Corresponding author. E-mail: xia@hit.edu.cn

Received August 20, 2020; revised September 28, 2020; published online October 21, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51603055) and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. QC2017055).

国家自然科学基金青年基金(No. 51603055)和黑龙江省自然科学基金(No. QC2017055)资助项目.

了对此类分子的研究和理解. 尽管人们已经尝试通过计算来预测具有反芳香性的多环芳香化合物的结构和固态性质, 但仍有许多问题没有得到很好的解决. 本文综述了近年来含有四元环的多环芳香化合物的研究进展, 分别针对线型、角型、螺旋型和环型含四元环多环芳香化合物的合成方法、分子堆积方式、光电性质及载流子迁移率等方面进行归纳总结, 分析不同类型分子的特点, 为之后含有四元环的多环芳香化合物材料的研究提供参考.

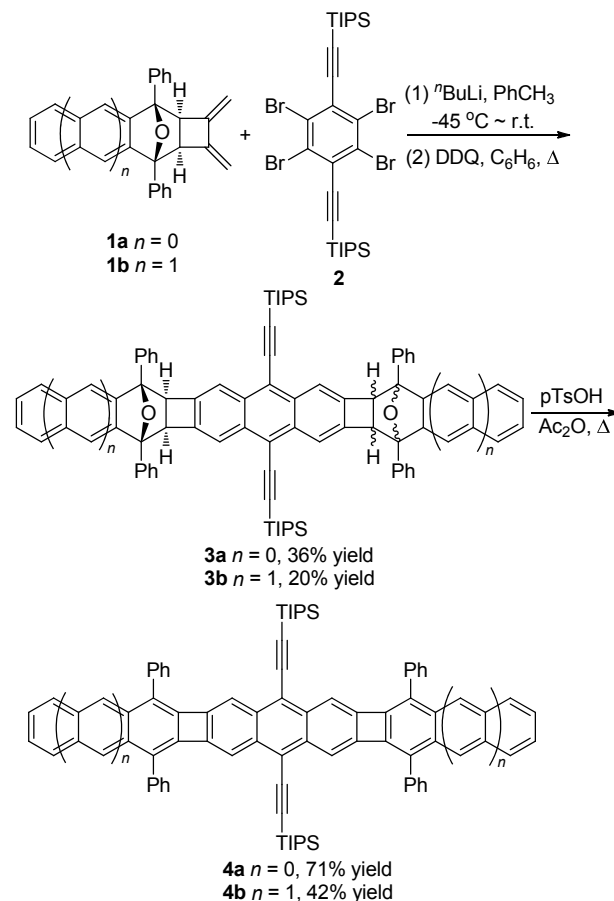
1 线型多环芳香化合物

并苯及其衍生物是有机半导体中最重要的一类^[14], 可以应用于有机场效应晶体管(OFETs)中. 但随着并苯长度的增加, 并苯体系也会变得不稳定, 因此限制了更大并苯类分子的合成及应用. 解决此问题的一个策略是通过在不同位点引入四元环来扩展并苯结构, 从而在不影响体系稳定性的情况下增加并苯的长度.

Vollhardt 等^[15]早在 1985 年就开始对含有四元环的线型多环芳香化合物展开了研究, 先通过钴催化的环化反应制备了一系列联苯烯衍生物. 联苯烯是一种由两个苯环组成的分子, 其核心处由一个四元环连接^[16]. 鉴于联苯烯具有不同寻常的物理和化学性质, 还进一步制备研究了其苯并环丁二烯类同系物. 随后又利用钴催化的[2+2+2]环加成反应或引入四炔化合物的反应对含有四元环的多环芳香化合物的合成进行了探索. 这些研究都为下一个更长线型结构的苯并环丁二烯类化合物的合成奠定了基础.

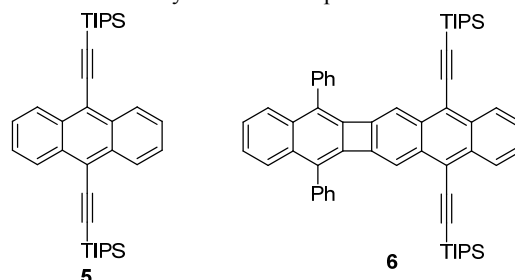
Swager 等^[17]用 3,4-双(亚甲基)环丁烯作为连续狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应的基本结构, 得到了一系列完全不饱和的梯形寡并苯化合物. 通过一系列的合成转化, 将化合物 **1a** 和 **1b** 与 **2** 反应得到前体 **3a** 和 **3b** 的异构混合物, 然后在醋酸酐中用对甲苯磺酸脱水得到化合物 **4a** 和 **4b** (Scheme 1), 其中化合物 **2** 是作为苯二炔的前体, 反应中是由苯二炔作为亲双烯体进行 Diels-Alder 反应. 化合物 **4a** 具有较高的热稳定性, 分解温度达 400 °C. 化合物 **4b** 在没有光照的情况下, 表现出适度的稳定性. 此外, 同系列化合物 **6** 的吸收光谱比化合物 **5** 显示出 21 nm 的红移, 表明尽管亚苯基键限制了两个生色团之间的离域, 但仍使带隙减小了约 0.17 eV. 同样, 化合物 **4b** 相比于 **4a** 共轭长度增强, 吸收光谱也表现出红移, 可以看出随着其线型长度的增加, 带隙减小. 通过与化合物 **5** 和 **6** 比较发现, 该系列每个化合物的吸收光谱中都有相应的红移, 荧光量子效率随分子长度增加而降低, 比如, 化合物 **5** 的荧光量子效率为 0.94, 而化合物 **4b** 的荧光量子效率降低到 0.26. 化合物 **4a**、**4b**

和 **6** 都具有较好的刚性结构, 其斯托克斯位移都很小, 范围为 2~5 nm. 单晶衍射分析证实, 化合物 **4a** 和 **6** 的亚苯基键周围有小的扭转角, 但分子非常接近平面. 可以看出, 由此产生的寡并苯是一种稳定的分子结构, 且带隙和量子效率都随分子长度的增加而降低.



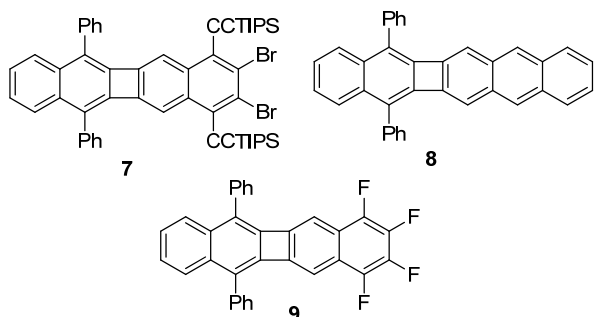
图式 1 化合物 **4a** 和 **4b** 的合成

Scheme 1 Synthesis of compounds **4a** and **4b**

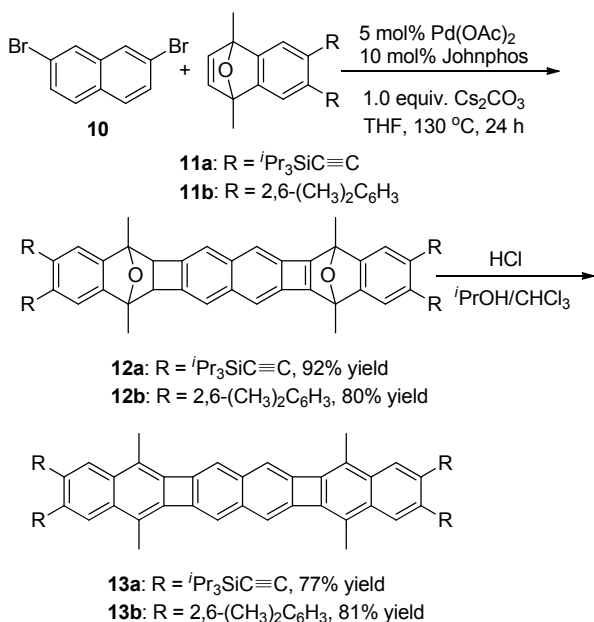


2017 年, Swager 等^[18]又报道了一系列新的梯形分子(**7**~**9**)的合成, 这些分子由萘和蒽通过四元环稠合而成. 通过对这些分子的光物理和电化学性质进行研究, 证实了环丁二烯的引入不仅可以减少分子主链上的共轭程度, 而且能微调带隙和发光特性. 吸收光谱和发射光谱显示这些化合物的斯托克斯位移很小, 为 2~8 nm. 在化合物 **7**~**9** 中, 化合物 **7** 含有重原子溴导致其基本不发光, 荧光量子效率仅为 0.03. 而其他两个化合物则表

现出较强的荧光量子效率(0.30~0.55), 这一现象是由于重原子效应使系间跨越速率增加所致. 电化学测试证实这些化合物具有较大的带隙, 约为 2.68~2.86 eV. 此外, 化合物 **7** 和 **9** 晶体结构都显示其主链具有一定的曲率. 这些衍生物在 OFETs 中的应用还在进一步探索中.

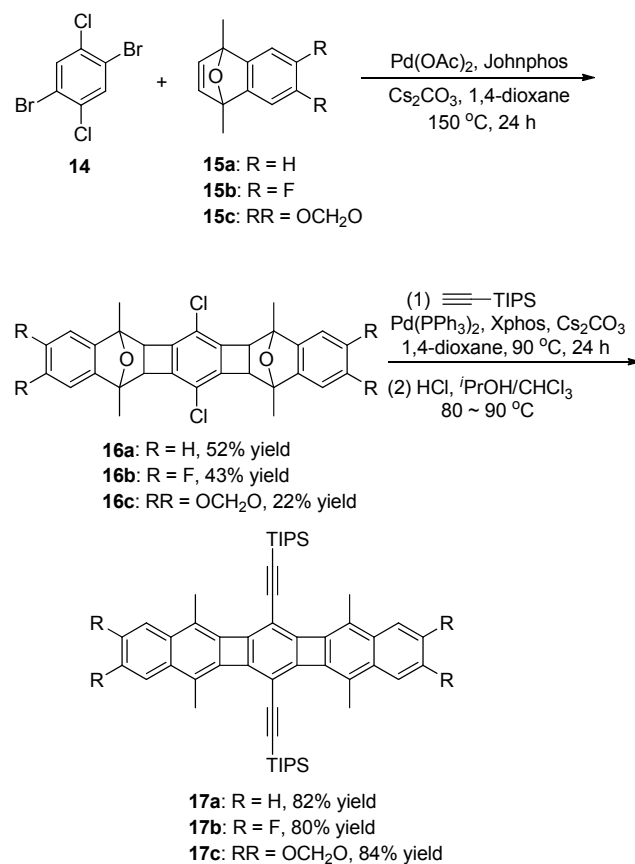


2017 年, 夏岩课题组^[19]采用三个萘环通过两个四元环以不同方式耦合, 其中利用溴代萘 **10** 与化合物 **11a**, **11b** 反应可以得到环状前体 **12a** 和 **12b**, 最后形成线型的分子 **13a** 和 **13b** (Scheme 2), 实验表明通过区域选择性的环化反应和芳构化反应可以有效地得到这类化合物. 核独立化学位移(NICS)和谐振子模型的芳香性(HOMA)计算结果表明, 线型耦合导致环丁二烯的反芳香性和萘类化合物的芳香性都减少. 化合物 **13a** 的吸收光谱和荧光光谱显示其在 450~550 nm 区域吸收强烈, λ_{onset} 和 λ_{max} 分别为 484 和 476 nm, 消光系数为 $6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 化合物 **13a** 还表现出较强的荧光发射, 量子效率高达 0.64, 在光电材料方面有很大的发展潜力.



图式 2 化合物 **13a** 和 **13b** 的合成
 Scheme 2 Synthesis of compounds **13a** and **13b**

2019 年, 该小组^[20]又利用化合物 **14** 与 **15a**~**15c** 反应以 22%~52% 的产率合成了 **16a**~**16c**, 随后通过偶联和芳构化以 80%~84% 的产率合成了含环丁二烯的化合物 **17a**~**17c** (Scheme 3). 其紫外-可见吸收光谱测试表明(图 1), 化合物 **17a** 和 **17b** 在 515 nm 处的最大吸收几乎相同, 说明四氟化并不影响光学带隙, 而富电子化合物 **17b** 的紫外-可见吸收光谱表现出红移, 最大吸收波长为 534 nm, 这可能是由于氧原子上的孤对电子参与了共轭. 将化合物 **17a** 与先前合成的 **18** 相比, **17a** 在可见光区域的最大吸收波长(515 nm)比 **18** (491 nm) 长. 化合物 **17a** 的 λ_{onset} 为 534 nm, 对应于 2.32 eV 的光学带隙, 比 **18** (2.48 eV) 有所减少, 带隙的减小归因于 **17a** 的反芳香性显著增强. 化合物 **17a** 和 **18** 的斯托克斯位移分别为 11 和 2 nm, 荧光量子效率分别为 0.64 和 0.75. 为了了解 **17a**~**17c** 和 **18** 中的局部和整体的反芳香性, 对模型化合物 **17'** 和 **18'** 进行了 NICS 计算, 其中使用较小的取代基来简化计算(图 2). 对于这两种化合物, 观察到正 NICS 值, 表明两个四元环都具有强反芳香性, 同时, 与四元环的耦合使中心六元环的芳香性几乎消失. 此外, 单晶结构表明化合物 **17a** 基本为平面结构, 在四元环周围有轻微的扭转现象. 值得注意的是, 这类化合物



图式 3 化合物 **17a**~**17c** 的合成
 Scheme 3 Synthesis of compounds **17a**~**17c**

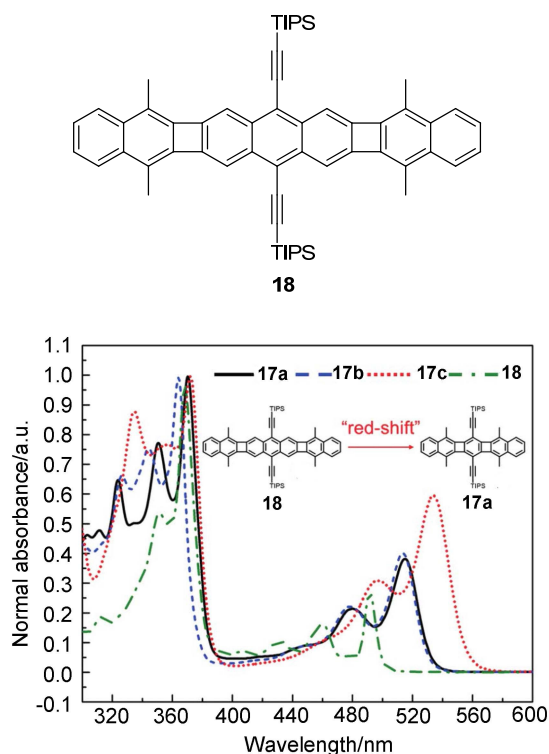


图1 化合物 17a~17c 和 18 的紫外-可见光谱^[20]
Figure 1 UV-Vis spectra of compounds 17a~17c and 18^[20]

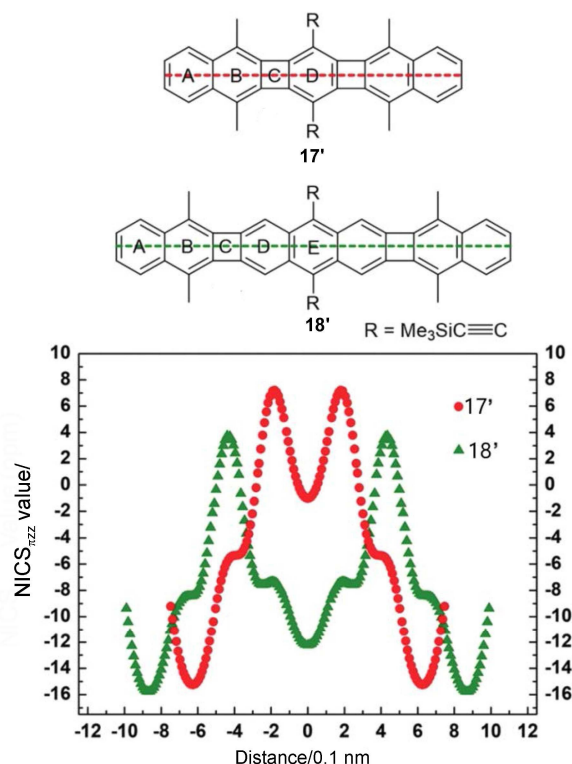
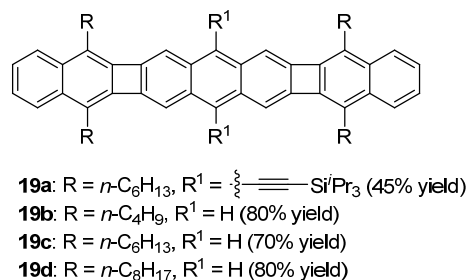


图2 化合物 17' 和 18' 的核独立化学位移谱图^[20]
Figure 2 NICS-XY scans of compounds 17' and 18'^[20]

在固态中可以稳定几个月, 甚至在没有光照的情况下在溶液中可以稳定存在几个星期. 该研究还通过调整硅基

取代基的大小来调节晶体堆积方式, 在 OFETs 中具有优异的器件性能, 电荷迁移率达到 $0.52 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 由此可见, 化合物 17a~17c 具有合成简单、分子堆积和光电性质可调以及稳定性高等特点, 是一类具有强反芳香性质的特殊有机半导体.

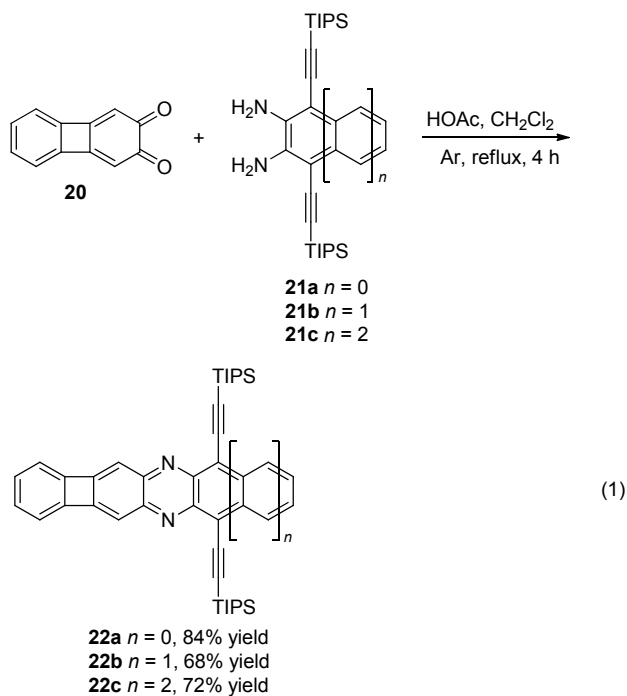
缪谦团队在 2019 年^[21]通过钯催化反应构建四元环, 随后进行芳构化, 以 45%~80% 的产率得到了黄色粉末状 19a~19d, 在空气和光照下, 它们都表现出了很好的稳定性. 化合物 19a~19c 同样含有 7 个苯环, 但相比于并七苯则表现出了很好的稳定性, 这是因为线性 π 主链上四元环的引入增加了芳香六隅体的数目. 研究发现, 该类化合物在固体中的分子堆积主要是通过在线性 π 主链上连接不同长度的烷基来实现的. 基于单晶结构的迁移率的理论计算发现, 分子堆积的变化还导致电荷传输特性的变化. 所有这些衍生物在 OFETs 中都显示出 p 型半导体的性质, 特别是化合物 19c 的 π - π 堆积具有不寻常的锯齿状排列, 其场效应迁移率最高达 $2.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 由此可见, 含四元环的并苯类似物有望成为高迁移率半导体的候选材料.



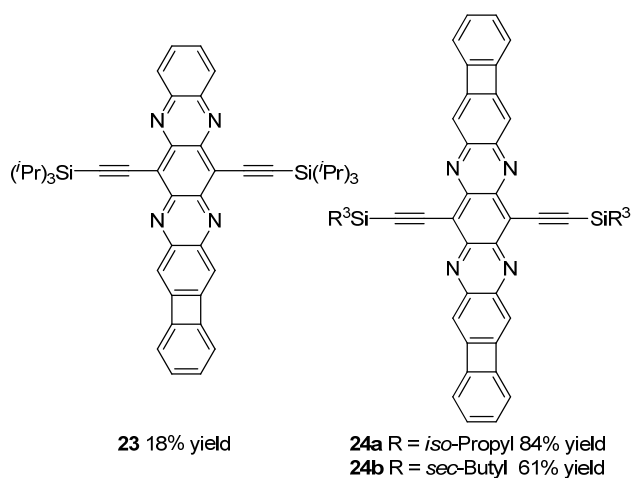
嵌入杂原子是调节多环芳香化合物性质的有效方法^[22], 因此科研工作者们也通过引入杂原子来对含有四元环的多环芳香化合物进行性质研究. 目前氮杂苯类化合物^[23]引起了广泛关注^[24], 因为人们认识到它们是强大的电子传输材料, 且它们本身也显示出独特的化学性质^[25].

Bunz 等^[26]利用化合物 20 与衍生自苯、萘和蒽的取代的邻二胺缩合, 以 68%~84% 的产率制备了易溶的氮杂芳烃化合物 22a~22c (Eq. 1), 这种材料出奇地稳定, 并且在合成过程中耐还原. NICS 数据表明, 它们的芳香性由于反芳香环丁二烯环的存在而降低. 这种简单而高产率的合成方法将有助于进一步研究化合物 22a~22c 和其他氮杂苯类化合物在有机电子器件中的潜在应用.

而后, Bunz 等^[27]又通过相似的方法, 制备了含有环丁二烯环的四氮杂芳烃(23、24a 和 24b). NICS 值表明, 所有衍生物中与环丁二烯相邻的苯环芳香性都降低. 产物 24a 的单晶结构显示其环丁二烯环是扭曲的, 且在低温条件下还表现出较强的侧链弯曲. 紫外-可见吸收光

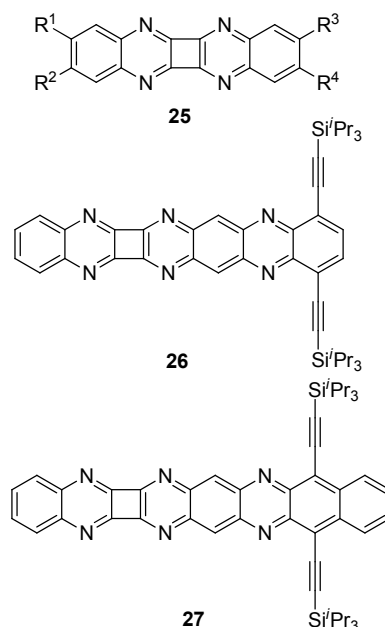


谱显示每一个苯并环丁二烯的稠合会导致吸收光谱蓝移 40 nm, 并显著提高其稳定性, 观察到的蓝移是由于与苯并环丁二烯的稠合而降低最低未占分子轨道 (LUMO) 能级引起的。

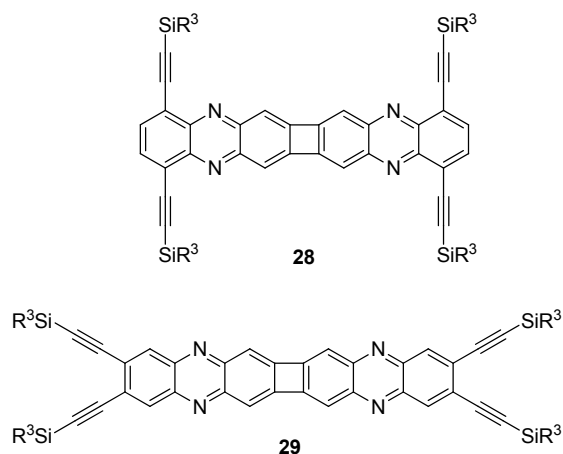


缪谦团队^[28]在 2015 年提出了一种在二苯并[*b,h*]联苯烯中引入电负性氮和氯原子的 *n* 型有机半导体的新设计, 合成了一系列化合物 **25** 的衍生物, 并发现通过改变取代基中氯原子的数量和位置, 可以调节其分子堆积形式。而且无论是纯化合物还是与其区域异构体的混合物, 其在 OFETs 中都具有 *n* 型半导体的功能, 场效应迁移率分别高达 0.42 和 0.20 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在 2016 年, 他们^[29]通过四元环将一个大的四氮杂苯类分子和喹啉连接起来, 形成了一类新的 π -扩展的氮杂环化合物 **26** 和 **27**。由密度泛函理论(DFT)计算发现, 化合物 **26** 和 **27**

的最高占据分子轨道(HOMO)和 LUMO 分布不均, 其 LUMO 在整个多环主链上离域, 但由于分子结构不对称, 它们的 HOMO 定域在四氮杂苯结构上。此外, 从 LUMO 的空间离域、能级和重组能来看, 四元环比五元环或碳碳单键更能扩展 N 杂环体系。化合物 **26** 和 **27** 也在 OFETs 中起着 *n* 型有机半导体的作用。



2018 年, 该团队^[30]又制备了一种由四元环稠合的含两个吩噻结构的新型化合物 **28** 和 **29**。单晶结构显示化合物 **28** 的七环骨架基本上是平坦的, 而 **29** 的骨架略微弯曲, 两者的中心四元环具有相似的键长。各种数据表明四元环相邻的苯环芳香度在与四元环稠合后大幅度降低。此外, 在调整不同取代基的过程中发现该类化合物在 *n* 型有机半导体中的场效应迁移率可高达 0.30 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。相比之下, 这些性质对于相应的吩噻单体来说是不存在的, 这表明四元环的引入是设计新型功能材料的有效方法。



2 角型多环芳香化合物

在不断拓展稠合四元环的线型多环芳香化合物的同时, 类似的角型分子的合成也有了新的进展. 各种研究表明, 角型分子的性质往往不同于线型化合物. 夏岩课题组^[19]在 2017 年合成了稠合四元环的角型化合物 **30a**~**30c** 和 **31a**~**31c**. NICS 和 HOMA 计算结果表明, 与化合物 **13a**, **13b** 的线型稠合不同, 角型稠合使环丁二烯的反芳香性和萘类化合物的芳香性都得到了提高. 也就是说, 稠合模式对环丁二烯和萘类化合物的局部反芳香性和芳香性有强烈影响. 此外, 在线型和角型稠合化合物的晶体结构中都观察到明显的弯曲现象. 吸收和荧光光谱显示线型化合物 **13a** 在 450~550 nm 区域吸收最强烈, 角型化合物 **30a** 的 λ_{onset} 表现出红移, 其吸收峰延伸至 550 nm, 且在三种异构体中具有最小的光学带隙. 而化合物 **31a** 在 489 nm 附近的能量吸收强度和振荡强度都较低. 这些异构体还显示出不同的发射谱和量子效率, 化合物 **13a** 表现出较强的荧光发射, 量子效率高达 0.64. 相比之下, 其他两种角型稠合结构的化合物具有强猝灭荧光效应, 化合物 **30a** 和 **31a** 的量子效率分别为 0.08 和 0.16. 此外, 化合物 **13a** 的发射峰尖锐, 且斯托克斯位移仅为 1 nm. 而化合物 **30a** 和 **31a** 具有宽发射. 通过循环伏安法测试氧化还原性质发现, **13a** 和 **31a** 的氧化电位分别为 +0.67 V 和 +0.68 V, 比 **30a** (+0.48 V) 高出约 200 mV. 化合物 **13a**、**30a** 和 **31a** 的 HOMO 能级计算值分别为 -5.47、-5.28 和 -5.48 eV. **30a** 在 -1.78 V 处出现一个可逆还原峰, 对应于 -3.02 eV 的 LUMO 能级. 由电化学测试(2.26 eV)和光学测试(2.25 eV)计算的 **30a** 带隙非常一致. DFT 计算得出化合物 **13a** 和 **31a** 的 LUMO 能级分别为 -2.91 和 -2.94 eV, 与这两者相比, 化合物 **30a** 的带隙减小是由于它具有更高的 HOMO 和更低的 LUMO 能级. 稳定性实验表明, 当在大气环境下, 对化合物进行光照时, 线型和弯曲异构体比角型异构体表现出更强的稳定性: **13a**、**13b** 和 **31a** 在 10 d 后没

有明显降解, 但是 **30a**、**30b** 和 **31b** 逐渐降解, 半衰期分别为 4 h、30 h 和 5 d. 推测它们在光和空气中的降解可能与光氧化途径有关. 此研究表明可以通过设计不同的稠合形式来调节体系的局部特性, 将这种合成策略和原理扩展到其他体系, 可以获得具有可调反芳香性或芳香性的环丁二烯稠合的分子, 在电子器件方面具有潜在的应用价值.

2018 年, 该课题组^[31]又以 82% 的产率成功构建了角型化合物 **32**, 并同样发现角型稠合的环丁二烯比线性稠合的环丁二烯表现出更强的反芳香性. 从单晶结构发现其主链是平面的, 但晶体中分子堆积无序, 这种无序是由于 **32** 的不对称结构导致了不同的堆积取向. 将化合物 **32** 与 **31** 进行了比较, 化合物 **32** 表现出不同的吸收和发射光谱(图 3), 其 λ_{max} 为 470 nm, 消光系数为 $2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 化合物 **32** 几乎没有斯托克斯位移, 而 **31** 具有大斯托克斯位移的宽发射, 这表明它们在激发态存在显著差异. 与化合物 **31** 类似, **32** 具有强荧光猝灭效应, 量子效率为 0.12. 化合物 **32** 的 HOMO 能级为 -5.28 eV, LUMO 能级为 -2.73 eV, 都比 **31** 的高 0.2 eV 左右. 当在大气环境下, 对化合物进行光照时, 化合物 **32** 逐渐降解, 半衰期为 7 h, 而 **31** 在相同条件下稳定达 10 d, 猜测降解可能是由光氧化引起的. 边缘弯曲和中心弯曲的化合物存在的差异表明分子拓扑对这些含反芳香环丁二烯的多环共轭烃的光电性质有着细微的影响, 该研究也为合成含多个环丁二烯的多环芳香化合物及其性质的微调开辟了新的途径.

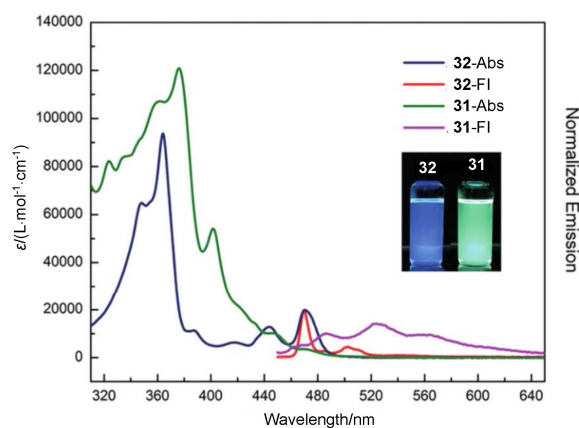
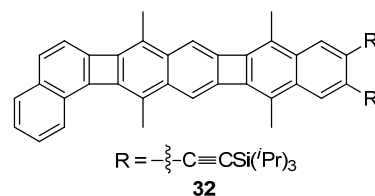
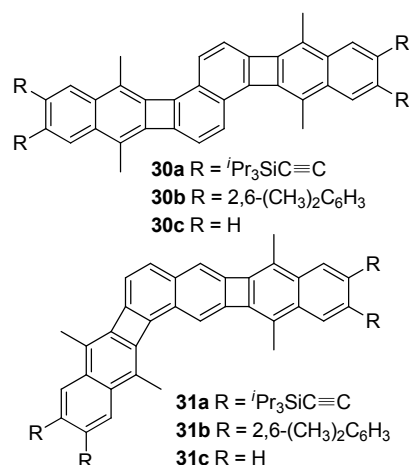
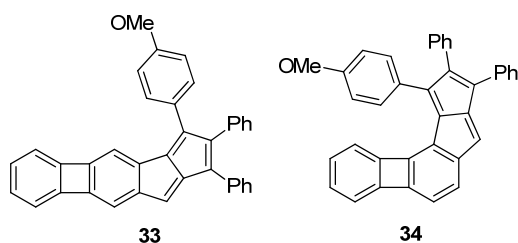


图 3 化合物 **31** 和 **32** 的紫外-可见光谱和发射光谱^[31]
 Figure 3 UV-Vis and emission spectra of compounds **31** and **32**^[31]

一般情况下,角型耦合的分子要比线型耦合的分子显示出更高的反芳香性,但线型耦合的分子往往具有相对较好的稳定性,这意味着高反芳香体系可能由于不利的几何结构而限制其在器件中的应用.因此,问题在于拓扑结构与其反芳香性之间的关系是否可以通过设计特殊的分子来改善.2020年,Ottosson等^[32]合成了非对称的双反芳香体系,化合物**33**和**34**可以被认为是具有不同反芳香性片段的耦合体系:一部分是包含在联苯烯结构中的苯并环丁二烯,另一部分是并环戊二烯.研究发现,当苯并环丁二烯和并环戊二烯耦合时,两者的反芳香性都降低了,且苯并环丁二烯的降低程度更大.此外,化合物**34**的单晶结构显示该分子在四元环周围稍微偏离平面.该研究将分子扩展到不对称的双反芳香体系,为合成具有强反芳香性质的多环芳香化合物提供了基础,有助于设计有利于有机电子器件应用的固态结构.



3 螺旋型多环芳香化合物

螺旋扩展的共轭体系在设计具有特殊应用的新型分子方面具有重要意义^[33],特别是其能够发展成为一类重要的手性催化剂,在合成化学中具有广泛的应用前景^[34].由 n 个苯与 $n-1$ 个环丁二烯交替耦合的长排列可能提供具有带隙的结构,且分子在 $n>5$ 时变为螺旋状,这一特征引起了化学家的注意.2002年,Vollhardt等^[35]用双钴催化环三聚反应得到了螺旋型化合物**35** ($n=6$)和**36** ($n=7$) (图4).两者都为橙色固体,在空气中稳定并在普通有机溶剂中适度溶解.螺旋烯末端的六元环芳香性最强,其余苯环由于耦合四元环的缘故芳香性都有所降低.化合物**35**具有双重对称性,每一对映体以堆积的形式结晶,六元环和四元环之间的面夹角数据说明螺旋转动的轻微不均匀.化合物**36**是中心对称的,结晶为左右手交替的螺旋,比**35**的面夹角更不均匀且更大.电子光谱显示其与低亚苯基同系物具有相同的特征吸收趋势,但波长相对增加.从 $n=3$ 至 $n=6$ 的过程中,化合物的最大波长峰以20~22 nm相对恒定的量增加.但当从化合物**35**变为**36**时,该值大约减半(12 nm),这可能是聚螺旋烯中有效共轭长度收敛的一个迹象.此外,螺旋烯往往因其结构而具有特殊的手性性质,因此从能量计算的角度探讨了两者对映体的拆分情况,并在

螺旋烯主链上修饰了可能具有非对映体的取代基,结果表明其手性拆分具有一定的可行性.随后,该课题组^[36]又通过三钴催化的环异构化方法合成了 $n=8$ 和 $n=9$ 的螺旋烯体系,两者皆为橙红色固体,在空气中稳定1~2 d,在溶液中稳定几个小时.电子光谱同样显示其在较低波长处有一组高强度峰,在较高波长处有一组相应的较弱吸收.通过曲线图法推测该类螺旋烯带隙的最大值大约为2.14 eV.这一研究为更高层次的螺旋烯体系的合成挑战提供了动力,也为含四元环螺旋型多环芳香化合物的合成奠定了基础.

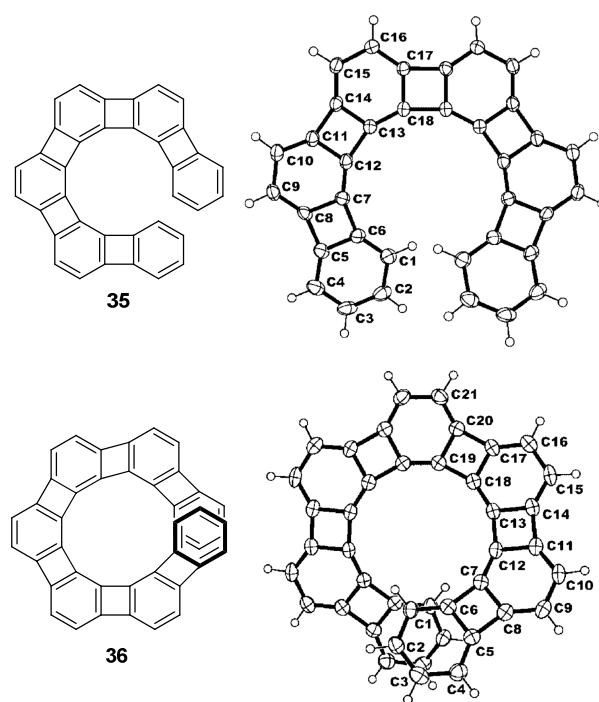


图4 化合物**35**和**36**的化学结构式及它们的单晶结构^[35]
Figure 4 Chemical structures of compounds **35**, **36** and their single crystal structures^[35]

碳的独特结合性使其可以形成具有不同电子性质的同素异形体,特别是具有不同维度的富勒烯、碳纳米管、石墨烯和难以捉摸的立方石墨,都引起了相当大的关注.于是制备多环芳香化合物的方法被迅速调整以获得纳米石墨烯衍生物^[37].然而,石墨烯带隙的消失阻碍了它在有机电子学中的应用^[38].研究发现不同尺寸环的引入可以打开带隙,从而使这些石墨烯材料的应用更加广泛.

联苯烯可以看作是新型碳同素异形体的一个比较吸引人的片段,由于其芳香性和反芳香特性,预测在耦合时将会产生带隙.2014年,Müllen等^[39]制备了具有八、六和四元环组合的异构石墨烯纳米结构.此研究主要是基于联苯烯1、4、5和8位的官能化策略,该策略依赖于四官能化苯的定向邻位甲硅烷基化,然后通过芳烃中

间体进行锂化诱导的[2+2]环二聚. 利用该方法成功地合成了中间体并使其沿其南北方向聚合, 形成异构石墨烯纳米带. 实验为了制备同分异构的纳米石墨烯, 还合成了八芳基联苯烯, 并用苯基、苄和噻吩取代基修饰, 其中连有苯基的化合物可以接着进行氧化脱氢得到螺旋烯 **38**(图 5), 其光学带隙介于 2.7 和 2.9 eV 之间. 此外, 与平面六苯并蔻分子相比, 螺旋烯 **38** 的扭曲结构导致了更大的光学带隙和发射波长的红移. 在激发态下, 螺旋烯 **38** 的变形通过部分平面化而释放, 其表现为 4000 cm^{-1} 处的较大斯托克斯位移. 该研究将有机电子学与石墨烯相联系, 为富碳的螺旋型多环芳香化合物材料开辟了新的前景.

4 环型多环芳香化合物

一直以来, 人们都对环型化合物 **39** 的电子构型和反芳香特性非常感兴趣^[40], 也进行了大量的理论研究, 虽然尚未实现 **39** 的合成, 但已合成接近目标的前体. Vollhardt 团队^[41]利用[2+2+2]环加成反应, 得到相应前体化合物, 然而, 在不同的实验条件下都不能诱导其最后一次环加成反应. 而后尝试通过降低环加成前体中的刚性来促进环化, 计划使最后一个四元环在最后一步还原偶联形成, 最终检测到核磁氢谱信号(在 $\delta\ 5.97$ 处)的出现(理论化学位移, $\delta\ 6.20$), 这表明化合物 **39** 的合成具有可行性.

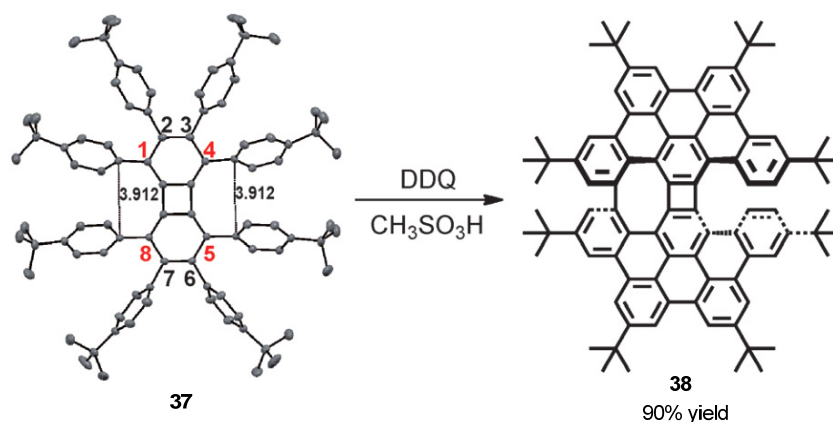
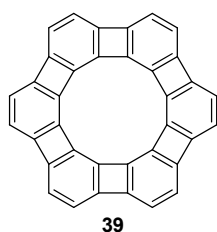


图 5 化合物 **37** 的单晶结构及其合成化合物 **38** 的过程^[39]

Figure 5 Single crystal structure of compound **37** and its synthesis process of compound **38**^[39]

溶液中的环化反应并没有得到预期的环型分子 **39**, 而表面合成在获得具有规则形貌的有机纳米结构方面则具有独特的优势^[42], 许多化学反应已经被证实是发生在不同的金属表面上^[43], 表面形成的有机金属中间体在各种表面反应中起着重要的作用^[44]. 2019 年, 林念课题组^[45]以金属有机中间体系为研究对象, 利用扫描隧道显微镜(STM)和 DFT 模拟方法研究了 2,3,6,7,10,11-六溴三联苯烯(HBTP)在金属表面的[2+2]环加成反应. 完全脱溴的 HBTP 分子分别在 Ag(111)和 Cu(111)上形成有机银框架和铜框架, 两者都包含多核金属原子团簇, 在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上通过[2+2]环加成将有机银骨架转化为多孔共价网络, 而有机铜骨架则非常稳定, 即使在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下也不发生[2+2]环加成反应. 相比之下, 在 Au(111)上没有发现[2+2]环加成的有机金中间体. 但在 Au(111)上负载 Cu 后, 部分脱溴的 HBTP 分子在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时与 Cu 二聚体结合形成多核有机铜配合物, 在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生[2+2]环加成反应, 可以确定稳定的多核有机金属结构是[2+2]环加成反应的中间产物. 化合物 **40** 的 STM 图像显示了一个完整六边形, 六角环的直径为 1.49 nm , 证实了其由六个 HBTP 分子通过四元环相互连接而成的结构, 显然已经发生了[2+2]环加成反应. STM 图(图 6)显示了更多完整的六边形和五边形, 在某些区域, 多边形被稠合在一起形成二维多孔网络的小块, 且该研究表明, 表面[2+2]环加成反应具有很高的表面选择性, 在不同的表面上遵循不同的反应途径, 这些结果将有助于利用[2+2]环加成合成二维共价有机骨架的研究.

2019 年, Kim 课题组^[46]利用脱卤环加成反应, 以 HBTP 分子作为前体, 在 Ag(111)上进行加成, 在较高的温度下金属原子被消除, 形成了以四元环连接为主的二维共价网络 **41**. 基于逐步退火策略和 STM 观察(图 7),

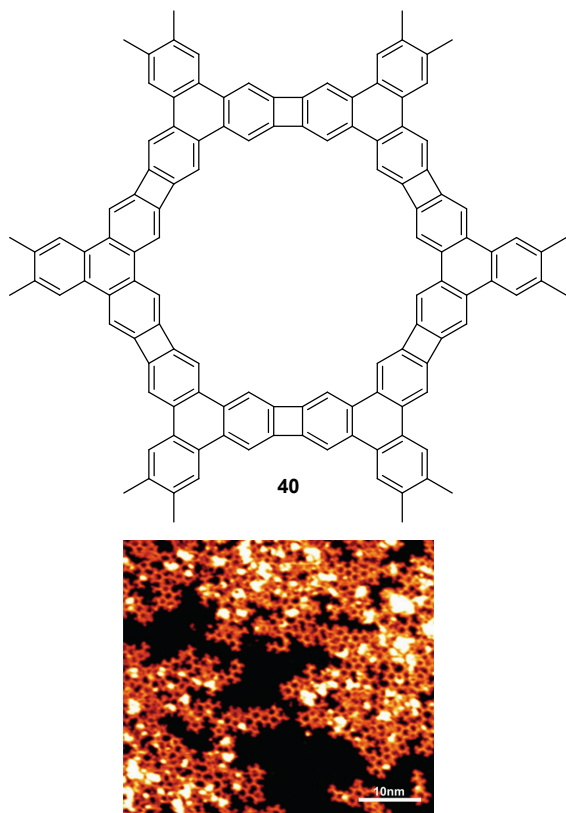


图6 化合物40的化学结构式及表面形成多孔网络的STM图像^[45]

Figure 6 Chemical structure of compounds 30 and STM image of a porous network formed on the surface^[45]

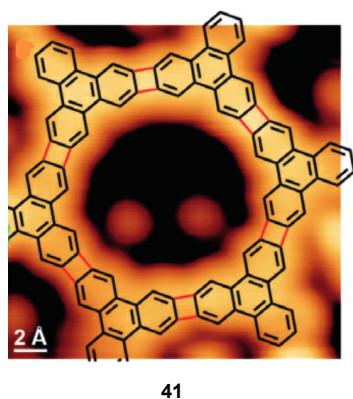


图7 一个由化学结构叠加而成的[2+2]环结构的STM图像^[46]

化合物41中的四元环是通过[2+2]环加成反应构建的。并且联合DFT分析,从实验和理论上阐明了金属介导的脱卤环加成途径。这一研究使竞争表面稳定的自由基和有机金属中间体在真实空间中的演化可视,有助于反应产物的进一步精确设计和优化,从而为精确的电子器件或纳米材料的制备带来希望。可以看出,表面环加成反应,源于有机化学中最有前途的环加成反应,是生成

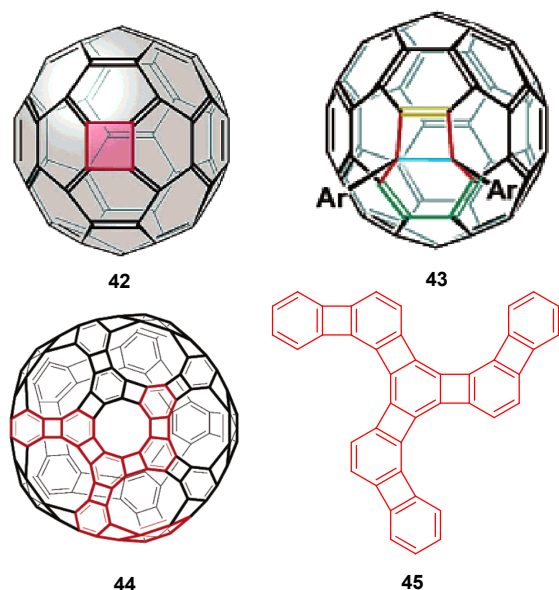
新的环状支架的有力方法,普遍适用于直接构造四元和六元 π 共轭环,有望实现更有效的电子传输^[47]。

5 其它多环芳香化合物

其他含有四元环的多环芳香化合物类石墨材料,如纳米带、纳米片和纳米管,也是非常热门的研究课题。Barone等^[48]用DFT计算研究了由八个、六个和四个碳环交替组成的联苯烯片及其一维衍生物(包括不同宽度和形状的带和管)的电子性质。其中,联苯烯纳米带根据边缘形态被分为扶手椅型或锯齿型,类似于石墨烯纳米带。对于扶手椅型联苯烯纳米带,计算预测其带隙将随着纳米带宽度增加而减小,较窄的扶手椅型纳米带(0.62 nm)呈现出1.71 eV的大带隙,宽2.14 nm的扶手椅型纳米带呈现出0.08 eV的带隙。锯齿型除了最窄的纳米带之外,其他的都具有金属特性。与石墨烯纳米带不同的是,自旋极化计算预测这两种边缘结构都是反磁性的。此外,扶手椅型和锯齿型联苯烯纳米管都具有金属特性^[49]。

除了碳纳米带之外,富勒烯在其结构和电子特性的结合方面也是无可比拟的。其由 sp^2 杂化碳原子组成的近球形排列以及互不相邻的五元环提供了曲率,使得这类化合物显示出丰富的物理和化学性质,并成为研究最多的化合物之一。然而,富勒烯绝不局限于五元环和六元环结构,也可以设想其包含四元环的框架,它们的合成可能会给这个领域带来新的发展。Rubin团队^[50]以他们设计的前驱体为原料,在激光诱导下合成了富勒烯C(62)(化合物42)(图8)。这一结果为C(62)的宏观制备或稳定的衍生物提供了明确的动力。由于其具有高反应性,母体化合物42一直未得到分离,但他们利用了一种类似的机制,生成了稳定的衍生物43,且其中个别化合物的X射线结构清楚地证明了这些产物中四元环的形成。这也表明将C(2)片段直接耦合到C(60)的框架中是可行的,能够在一步合成中得到稳定的C(62)衍生物。因此,该研究提供了一种新的富勒烯合成途径,即通过C(2)片段来获得更丰富的富勒烯。

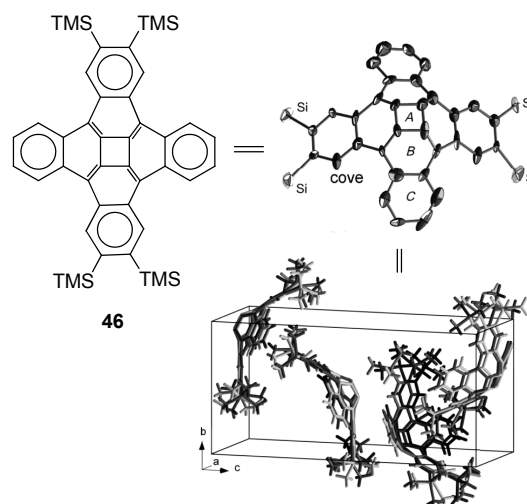
分子式为C(120)的碳同素异形体44^[51]含有12个[10]轮烯、20个苯和30个环丁二烯环,它的能量应该比C(62)大得多,HOMO-LUMO间隙与C(62)相似,这主要是由于四元环的存在,并且它应该表现出相当大的共振稳定性。分子44可以被认为是一种球形结构,其合成具有相当大的挑战性,但其可变形性在一定程度上缓解了这一难点,使得曲率问题比普通富勒烯小。到目前为止,对44的合成尝试主要集中在较小的碎片上(化合物45已经成功合成)。Schulman等^[52]在2005年对44以及八种相关的碗状碳氢化合物进行了计算研究,发现所得的几

图8 化合物42~45的化学结构式^[50-51]Figure 8 Chemical structures of compounds 42~45^[50-51]

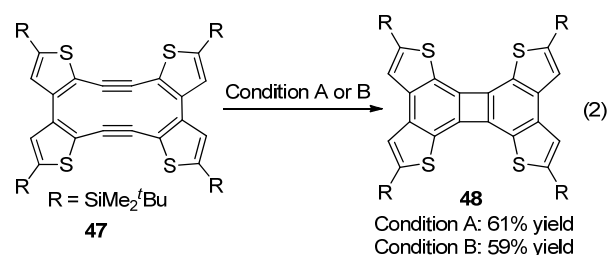
何形状与角型和支链型苯系物的实验结果非常一致: 六元环具有明显的键长交替现象, 分别为0.1479和0.1364 nm, 而四元环几乎为正方形. 且六元环和十元环的NICS值略为负, 分别是一1.9和-0.2, 四元环的则略为正值(3.2), 说明该体系既不具有强芳香性也不具有反芳香性.

2010年, King等^[53]利用三步合成了非经典富勒烯片段46, 他们发现环三聚反应比起其他桥联反应有许多优点, 新结合的原子处于正确的 sp^2 杂化状态, 每个新的桥都形成两个苯环, 这提供了足够的能量使分子弯曲成杯状. 该研究中利用三甲基硅基乙炔作为环三聚反应的组分, 因为生成的三甲基甲硅烷基(TMS)取代基可以提高溶解度, 为后续的化学反应的处理提供方便. 化合物46的单晶结构如图9所示, 中心四元环A的NICS值远低于环丁二烯且不显示出反芳香性特征, 与其相邻的五元环B为非芳香性, 而远端环C则是完全芳香性的. 其晶体堆积显示, 两个来自分子一侧的TMS基团填满另一个分子的碗, 另一边的两个TMS基团受到的约束较少, 这种自由导致了分子的无序排列. 化合物46的紫外-可见光谱在325和244 nm处显示最大值, 在400和260 nm处显示肩峰, 在430和350 nm之间有弱吸收. 计算预测不含TMS取代基部分的单重态基态与最低三重态激发态之间的带隙为2.68 eV, 化合物46的带隙为2.64 eV. 此外, 化合物46在固体状态下具有较好的热稳定性, 分解温度达170 °C, 并对可见光稳定. 化合物46的合成路线虽然很短, 但最后一步产率仅为2%, 且这种分子的反应性、电子态和超分子化学基本上还未被探索. 然而, 该研究也为合成含四元环的多环芳香化合物

材料提供了新的思路.

图9 化合物46的化学结构式及其单晶结构、晶体堆积^[53]Figure 9 Chemical structure of compounds 46 and its single crystal structure and crystal packing^[53]

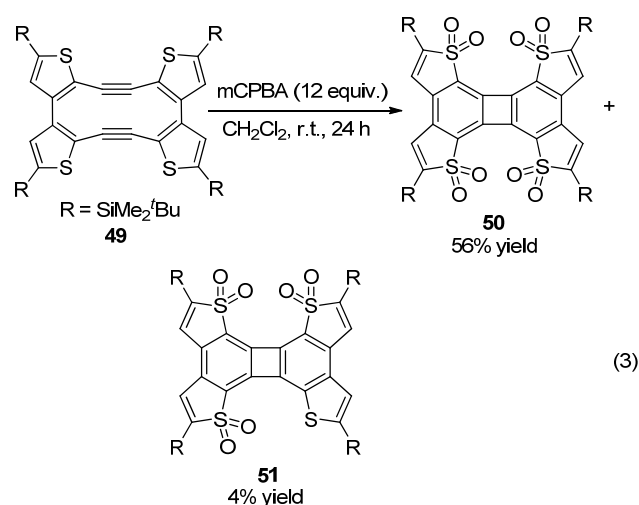
一般来说, 分子中的四元环都是直接引入或是通过溶液中的环化反应构建的, 但研究发现两个或两个以上的碳碳叁键在不添加任何试剂的情况下, 在光照或加热下可进行独特的聚合而形成四元环体系. 这些反应产生了各种 π 共轭骨架, 其中一些具有作为光电材料的巨大潜力. 2013年, Fukazawa等^[54]合成了一种与噻吩耦合的衍生物48. 反应物高度扭曲的共轭大环具有两个炔烃部分, 在不含过渡金属的情况下, 通过光照或温和加热产生[2+2]型环加合物, 两种条件下的产率相近, 光照条件下的产率为61%, 加热条件下的产率为59% (Eq. 2). 理论计算表明, 热反应是通过连续的 8π 和 4π 的电环化反应进行的, 而光化学反应是一个异步协同[2+2]环加成反应. 化合物48的单晶结构表明, 其七环稠合骨架是高度共面的, 相邻噻吩环之间的二面角为4.80°, 证实了共轭在整个骨架上的有效延伸. 由此制备的四噻吩联苯烯既具有给电子特性又具有多重氧化还原特性, 在新型有机染料和半导体材料的合成方面很有前途.



Condition A: $h\nu$ (low-pressure Hg lamp), cyclohexane, 5 d, r.t.
Condition B: 80 °C, chlorobenzene, 9 d, in the dark

2014年, 该团队^[55]使用过量的间氯过苯甲酸将化合物49的噻吩环氧化, 分别以56%和4%的产率得到了

稠合四元环的化合物 **50** 和部分氧化的化合物 **51** (Eq. 3). 该研究发现, 即使在室温下也可以进行环化反应, 且反应在 24 h 内完成, 该结果与化合物 **49** 的热环化在 80 °C 下需要 9 d 才能完成这一事实形成了鲜明的对比. 实验和理论研究表明, 即使在 **49** 中只有一个噻吩环被氧化, 也足以降低 8π 和 4π 电环化反应的活化势垒. 由此产生的化合物 **50** 显示出一系列有趣的性质, 例如比其他相关的联苯烯衍生物具有更高的电子亲和能($E_{1/2} = -1.17$ V)以及更强的荧光量子效率($\Phi F=0.20$). 这些结果表明了化合物 **50** 在各种应用中的潜力, 尤其是在 n 型有机半导体材料和发光材料领域具有广阔的发展前景.



6 结论与展望

综上所述, 多环芳香化合物是一类极为重要有机分子, 尤其是含有四元环的反芳香类化合物, 因其具有独特的理化性质而被广泛应用于光电材料领域. 从单晶结构可以看出, 大多数呈线型或角型的分子, 其多环主链不是完全平面的, 它在四元环周围稍微偏离平面. 以螺旋型存在的分子往往因其扭曲的结构和较好的旋光性而导致更大的光学带隙. 而环型的分子通常具有特殊的孔状结构. 无论其结构为线型、角型、螺旋型还是环型, 这些分子大部分都是由溶液中的环化反应合成的, 还有一些则是通过表面环加成或光化学等方法来获得, 且这类分子的稳定性也有了相应的改善, 同时其独特的反芳香四元环结构使得其通常具有较高的电荷迁移率.

鉴于以上分析, 纳米尺寸的基于四元环的多环芳香化合物除了具有纳米石墨烯高载流子迁移率的性质外还具有独特的光电性能, 该领域具有重要的研究价值和科学意义, 是有机半导体领域未来的发展方向.

References

[1] (a) Della Sala, P.; Capobianco, A.; Caruso, T.; Talotta, C.; De Rosa,

M.; Neri, P.; Peluso, A.; Gaeta, C. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 220.
 (b) Kometani, A.; Inagaki, Y.; Mutoh, K.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7995.
 [2] (a) Thakellapalli, H.; Li, S. J.; Farajidizaji, B.; Baughman, N. N.; Akhmedov, N. G.; Popp, B. V.; Wang, K. K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2674.
 (b) Lu, D. P.; Zhuang, G. L.; Jia, H. X.; Wang, J. Y.; Huang, Q.; Cui, S. S.; Du, P. W. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 1446.
 (c) Fan, W. J.; Yamago, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7113.
 (d) Han, Y.; Xue, Z.; Li, G.; Gu, Y.; Ni, Y.; Dong, S.; Chi, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9026.
 [3] (a) Gantenbein, M.; Li, X.; Sangtarash, S.; Bai, J.; Olsen, G.; Alqorashi, A.; Hong, W.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R. *Nanoscale* **2019**, *11*, 20659.
 (b) Takano, H.; Shiozawa, N.; Imai, Y.; Kanyiva, K. S.; Shibata, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4714.
 [4] (a) Zhao, K.; Pan, Z.; Zhong, X. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 406.
 (b) Ong, W. J.; Swager, T. M. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1023.
 [5] (a) Kayahara, E.; Sun, L. S.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18480.
 (b) Zhang, X.-S.; Huang, Y.-Y.; Zhang, J.; Meng, W.; Peng, Q.; Kong, R.; Xiao, Z.; Liu, J.; Huang, M.; Yi, Y.; Chen, L.; Fan, Q.; Lin, G.; Liu, Z.; Zhang, G.; Jiang, L.; Zhang, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3529.
 (c) Zhao, M.; Zhang, B.; Miao, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9678.
 [6] Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10054.
 [7] (a) Su, J. K.; Feist, J. D.; Yang, J.; Mercer, J. A. M.; Romaniuk, J. A. H.; Chen, Z.; Cegelski, L.; Burns, N. Z.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12388.
 (b) Yang, J.; Horst, M.; Romaniuk, J. A. H.; Jin, Z.; Cegelski, L.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6479.
 [8] Liu, S.; Jin, Z.; Teo, Y. C.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17434.
 [9] Li, L. *Guangzhou Chem. Ind.* **2017**, *45*, 1 (in Chinese).
 (李璐, 广州化工, **2017**, *45*, 1.)
 [10] (a) Xia, D.; Wang, X.-Y.; Guo, X.; Baumgarten, M.; Li, M.; Müllen, K. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 7124.
 (b) Li, Y.; Concellón, A.; Lin, C.-J.; Romero, N. A.; Lin, S.; Swager, T. M. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4695.
 (c) Liu, B. K.; Zhang, Y. L.; Chen, Y.; Liu, X. G.; Zhang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2879 (in Chinese).
 (刘秉康, 张艳丽, 陈瑜, 刘旭光, 张磊, 有机化学, **2020**, *40*, 2879.)
 [11] Dengiz, C.; Luppino, S. P.; Gutierrez, G. D.; Swager, T. M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7470.
 [12] Stanger, A.; Monaco, G.; Zanasi, R. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 65.
 [13] Hua, Y.; Zhang, H.; Xia, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 11 (in Chinese).
 (华煜晖, 张弘, 夏海平, 有机化学, **2018**, *38*, 11.)
 [14] Anthony, J. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.
 [15] (a) Berris, B. C.; Hovakeemian, G. H.; Lai, Y. H.; Mestdagh, H.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670.
 (b) Hirthammer, M.; Vollhardt, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2481.
 (c) Blanco, L.; Helson, H. E.; Hirthammer, M.; Mestdagh, H.; Spyroudis, S.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 1246.
 [16] Pagano, J. K.; Xie, J.; Erickson, K. A.; Cope, S. K.; Scott, B. L.; Wu, R.; Waterman, R.; Morris, D. E.; Yang, P.; Gagliardi, L.; Kiplinger, J. L. *Nature* **2020**, *578*, 563.
 [17] Parkhurst, R. R.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15351.
 [18] Luppino, S. P.; Swager, T. M. *Synlett* **2017**, *28*, 323.
 [19] Jin, Z.; Teo, Y. C.; Teat, S. J.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15933.

- [20] Jin, Z.; Yao, Z.-F.; Barker, K. P.; Pei, J.; Xia, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2034.
- [21] Wang, J.; Chu, M.; Fan, J. X.; Lau, T. K.; Ren, A. M.; Lu, X.; Miao, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3589.
- [22] (a) Stepien, M.; Gonka, E.; Zyla, M.; Sprutta, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479.
(b) Ding, F.; Xia, D.; Sun, W.; Chen, W.; Yang, Y.; Lin, K.; Zhang, F.; Guo, X. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 15106.
- [23] Bunz, U. H. F.; Engelhart, J. U. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 4680.
- [24] Miao, Q. *Synlett* **2012**, *23*, 326.
- [25] Miao, Q. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541.
- [26] Biegger, P.; Schaffroth, M.; Patze, C.; Tverskoy, O.; Rominger, F.; Bunz, U. H. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 7048.
- [27] Biegger, P.; Schaffroth, M.; Tverskoy, O.; Rominger, F.; Bunz, U. H. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 15896.
- [28] Yang, S.; Liu, D.; Xu, X.; Miao, Q. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4275.
- [29] Yang, S.; Shan, B.; Xu, X.; Miao, Q. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 6637.
- [30] Yang, S.; Chua, M.; Miao, Q. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3651.
- [31] Xia, Y.; Jin, Z.; Teo, Y.; Teat, S. *Synlett* **2018**, *29*, 2547.
- [32] Mayer, P. J.; El Bakouri, O.; Holczbauer, T.; Samu, G. F.; Janaky, C.; Ottosson, H.; London, G. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5158.
- [33] Roy, M.; Bereznaia, V.; Villa, M.; Vanthuyn, N.; Giorgi, M.; Naubron, J. V.; Poyer, S.; Monnier, V.; Charles, L.; Carissan, Y.; Hagebaum-Reignier, D.; Rodriguez, J.; Gingras, M.; Coquerel, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3264.
- [34] Fang, L.; Lin, W. B.; Shen, Y.; Chen, C. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 541 (in Chinese).
(房蕾, 林伟彬, 沈赞, 陈传峰, 有机化学, **2018**, *38*, 541.)
- [35] Han, S. D.; Bond, A. D.; Disch, R. L.; Holmes, D.; Schulman, J. M.; Teat, S. J.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3223.
- [36] Han, S. D.; Anderson, D. R.; Bond, A. D.; Chu, H. V.; Disch, R. L.; Holmes, D.; Schulman, J. M.; Teat, S. J.; Vollhardt, K. P.; C.; Whitener, G. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3227.
- [37] Pozo, I.; Guitian, E.; Perez, D.; Pena, D. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.
- [38] Meric, I.; Han, M. Y.; Young, A. F.; Ozyilmaz, B.; Kim, P.; Shepard, K. L. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 654.
- [39] Schlutter, F.; Nishiuchi, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1538.
- [40] Miyoshi, H.; Nobusue, S.; Shimizu, A.; Tobe, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6560.
- [41] Vollhardt, K.; Fonari, A.; Röder, J.; Shen, H.; Timofeeva, T. *Synlett* **2014**, *25*, 2429.
- [42] Shen, Q.; Gao, H. Y.; Fuchs, H. *Nano Today* **2017**, *13*, 77.
- [43] Sanchez-Sanchez, C.; Dienel, T.; Nicolai, A.; Kharche, N.; Liang, L.; Daniels, C.; Meunier, V.; Liu, J.; Feng, X.; Mullen, K.; Sanchez-Valencia, J. R.; Groning, O.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 12074.
- [44] Galeotti, G.; Di Giovannantonio, M.; Cupo, A.; Xing, S.; Lip-ton-Duffin, J.; Ebrahimi, M.; Vasseur, G.; Kierren, B.; Fag-ot-Revurat, Y.; Tristant, D.; Meunier, V.; Perepichka, D. F.; Rosei, F.; Contini, G. *Nanoscale* **2019**, *11*, 7682.
- [45] Zhang, R.; Xia, B.; Xu, H.; Lin, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 16485.
- [46] Zhang, C.; Kazuma, E.; Kim, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 17736.
- [47] Koch, M.; Gille, M.; Hecht, S.; Grill, L. *Surf. Sci.* **2018**, *678*, 194.
- [48] Hudspeth, M. A.; Whitman, B. W.; Barone, V.; Peralta, J. E. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4565.
- [49] Parkhurst, R. R.; Swager, T. M. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *350*, 141.
- [50] Qian, W. Y.; Chuang, S. C.; Amador, R. B.; Jarroson, T.; Sander, M.; Pieniazek, S.; Khan, S. I.; Rubin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2066.
- [51] Bruns, D.; Miura, H.; Vollhardt, K. P. C.; Stanger, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 549.
- [52] Schulman, J. M.; Disch, R. L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6947.
- [53] Bharat; Bhola, R.; Bally, T.; Valente, A.; Cyranski, M. K.; Dobrzycki, L.; Spain, S. M.; Rempala, P.; Chin, M. R.; King, B. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 399.
- [54] Fukazawa, A.; Oshima, H.; Shiota, Y.; Takahashi, S.; Yoshizawa, K.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1731.
- [55] Fukazawa, A.; Oshima, H.; Shimizu, S.; Kobayashi, N.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8738.

(Zhao, C.)