

新型茚并芴-6,12-二酮衍生物的合成与性能研究

王 静* 吴琳琳 王 倩

(商丘师范学院化学化工学院 河南商丘 476000)

摘要 以 2,5-二溴对二甲苯和苯硼酸衍生物为原料,经氧化、酯化、Suzuki 偶联、皂化和合环反应,高产率地得到不同烷基链修饰的茚并芴-6,12-二酮衍生物 **5**。在分子中灵活地引入不同长度的烷基链,既提高了分子的溶解性,又可以研究取代基对化合物性质的影响。研究发现新化合物的溶解性和热学、光学稳定性均优于并五苯。化合物 **5** 的最低的未占分子轨道(LUMO)能级都低于 -3.4 eV,因此具有较高的电子亲和能。2,8-二异丙基茚并芴-6,12-二酮(**5b**)和 2,8-二正丁基茚并芴-6,12-二酮(**5c**)具有刚性分子骨架并形成倾斜的面对面层状堆积,层间距分别为 0.3457 和 0.3423 nm,分子层之间较强的 π - π 相互作用有利于载流子的传输。为有机功能分子的设计提供一定的指导,同时为有机场效应晶体管提供新的材料来源。

关键词 茚并芴;有机半导体材料;Suzuki 偶联反应;单晶结构;刚性骨架

Synthesis and Characterization of New Indeno[1,2-*b*]fluorene-6,12-dione Derivatives

Wang, Jing* Wu, Linlin Wang, Qian

(Department of Chemistry Chemical Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu, Henan 476000)

Abstract Indeno fluorene-6,12-dione derivatives **5** modified by different alkyl substitutions were designed and synthesized from 2,5-dibromo-*p*-xylene and phenylboronic acid derivatives through oxidation, esterification, Suzuki coupling, saponification and cyclization reactions. Alkyl chains of different lengths were introduced into molecules to improve the solubility of the compounds and investigate the effects of systematic substitution variation on their properties. It was found that the solubility, thermal and optical stability of the new compounds were better than those of pentacene. Compounds **5** have increased electronegativities because of the low lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies (≤ -3.4 eV). 2,8-Diisopropylindeno[1,2-*b*]fluorene-6,12-dione (**5b**) and 2,8-dibutylindeno[1,2-*b*]fluorene-6,12-dione (**5c**) have rigid molecular frameworks and pack into slipped face-to-face π -stacks, the layer spacings are 0.3457 and 0.3423 nm, respectively. The molecular packing could facilitate carrier transport. The properties of these new materials indicate that they are good candidates for applications in organic optoelectronics.

Keywords indeno[1,2-*b*]fluorene; organic semiconductor; Suzuki coupling reaction; crystal structure; rigid framework

与传统无机材料相比,有机半导体材料被应用于光电器件时,由于低温加工性好、制造成本低、机械柔韧性好和电子性能优良等引起了人们的广泛关注^[1-2]。有机半导体材料可以应用于光电晶体管^[3]、集成电路^[4]、显示器^[5]、电子纸^[6]、标签识别(RFID)^[7]、传感器^[8]、电子皮肤^[9]、存储设备^[10]、分子磁体^[11]和激光器^[12]等。目前,很多性能优良的有机半导体材料被报道,如寡聚噻吩类^[13]、并苯类^[1,14]、杂环并苯类^[15-16]、富勒烯类^[17]及共轭聚合物^[18]等。研究发现,直线型并苯类分子由于分

子的 π - π 共轭延长和分子间的 π - π 相互作用增强,通常在有机场效应晶体管器件中表现出较高的迁移率^[19]。并五苯是最受关注的五元并苯分子,其单晶在室温下的空穴迁移率高达 $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[20]。然而并五苯和它的衍生物在室温条件下表现出极差的溶解性和稳定性。在光的诱导下,并五苯骨架中最活泼的中心苯环(6、13 号碳)会与空气中的氧气和水蒸气发生 Diels-Alder 环加成反应生成二聚物^[21]。这些问题大大限制了并五苯及其衍生物的广泛应用。研究发现,在分子中引入 N、S、O

* Corresponding author. E-mail: wj2150@yeah.net

Received June 21, 2022; revised July 26, 2022; published online September 1, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21302120).

国家自然科学基金(No. 21302120)资助项目。

等杂原子来调节分子的最高占有分子轨道(HOMO)-最低未占分子轨道(LUMO)能级可以提高分子的稳定性^[22]。同时,在分子中引入烷基链,不但可以提高分子的溶解性,还可以调控分子的晶体堆积。因此,设计合成溶解性好、稳定且性能优良的有机半导体材料成为研究的热点之一。有机半导体材料发展至今,P型半导体材料的研究取得了较大的进展,大量的可溶、性质稳定的P型半导体材料被报道,N型半导体材料的发展相对滞后。

茚并芴-6,12-二酮与并五苯相似,具有刚性、线型 π 共轭结构,在空气中稳定,其衍生物由于具有较好的器件性能和器件使用寿命而引起人们的关注。羰基属于吸电子基团,可以降低分子的LUMO能级,增加分子的电子亲和能,有利于电子注入,从而得到N型^[23]或双极性材料^[24]。在分子的6,12位引入强的吸电子取代基氰基,可以得到N型半导体材料^[1]。本工作设计并合成了不同烷基链修饰的茚并芴-6,12-二酮衍生物(Scheme 1)。在分子中灵活地引入不同长度的烷基链,既提高了分子的溶解性,使其易溶于大多数有机溶剂便于提纯,又可以研究取代基对化合物性质的影响。同时本工作中目标分子的合成方法简单,产率高,有利于产物的大量积累,为产物的应用研究提供了可能。系统地研究了分子的结构与性质关系,为有机功能分子的设计提供一定的指导,同时为有机场效应晶体管提供新的材料来源。

1 结果与讨论

1.1 合成

化合物**5a~5d**的合成路线见Scheme 1。根据文献方法^[25-26],以2,5-二溴对二甲苯为原料先经高锰酸钾氧化,再与甲醇发生酯化反应得到2,5-二溴对苯二甲酸二甲酯(**2**)。将其分别与3,5-二甲基苯硼酸(**1a**)和4-烷基苯硼酸(**1b~1d**)发生Suzuki偶联反应,高产率地得到化合物**3a~3d**。化合物**3a~3d**分别经皂化反应生成对应的

酸**4a~4d**,再与硫酸反应得到目标分子**5a~5d**。化合物**5a~5d**均为红色固体,具有很好的溶解性,能够溶解在二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃等常用的有机溶剂中,便于纯化。该合成路线只有三步,且原料易得,反应产率高,有利于大量合成,为新化合物的应用研究提供了可能。

1.2 光谱性质

从化合物**5a~5d**在二氯甲烷溶剂中的紫外-可见吸收光谱图(图1)中可见,四个化合物在295 nm附近都表现出一个最强的吸收峰,对应分子骨架的 π - π^* 跃迁,在430~600 nm范围内出现一个很弱的最低能量吸收峰,也归属为分子的 π - π^* 跃迁吸收^[27-28]。化合物**5b~5d**具有相似的紫外-可见吸收光谱,说明不同的烷基链对分子的 π 体系有较小的影响^[29]。我们根据文献方法^[30],从紫外-可见吸收光谱最大吸收峰的边缘起峰位置估算了化合物的带隙(表1)。化合物**5b~5d**的带隙相近且小于化合物**5a**的带隙。

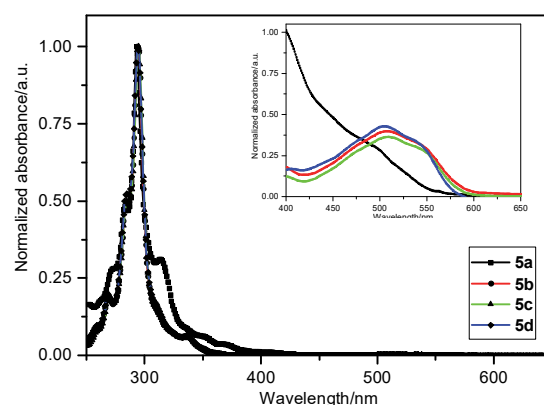
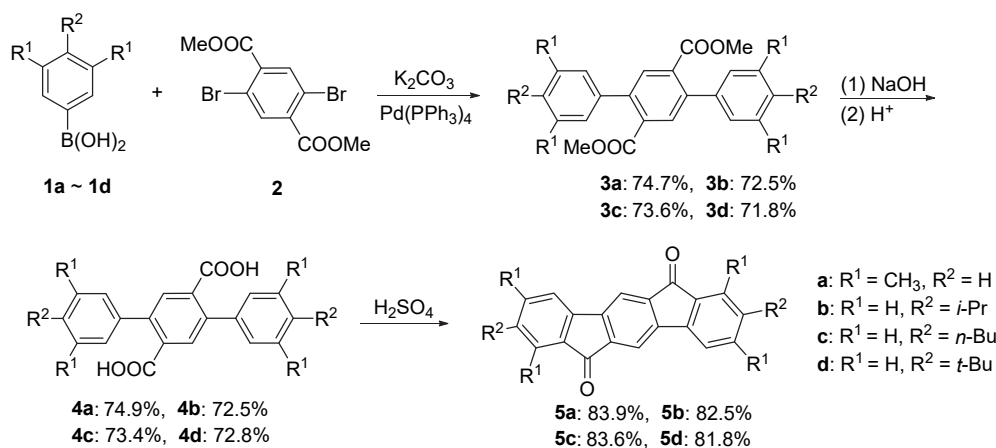


图1 化合物**5a~5d** (10 μ mol/L)在二氯甲烷(DCM)溶剂中的紫外-可见吸收光谱

Figure 1 Normalized UV-Vis absorption spectra in dichloromethane (DCM) of **5a~5d** (10 μ mol/L)



图式1 化合物**5a~5d**的合成路线
Scheme 1 Synthetic route to compounds **5a~5d**

表 1 化合物 **5a**~**5d** 的光学、热分解温度和电化学数据
Table 1 Optical data, decomposition temperatures and electrochemical properties for compounds **5a**~**5d**

Compound	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	E_{g}^a/eV	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$	E_{ox}/V	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}/\text{V}$	$E_{\text{red}}^1/\text{V}$	$E_{\text{red}}^2/\text{V}$	$E_{\text{red}}^{\text{onset}}/\text{V}$	$E_{\text{HOMO}}^b/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^c/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{el}}/\text{eV}$
5a	495, 315, 293	2.25	590	390								
5b	508, 335, 295	2.12	610	345	1.69	1.51	-1.13	-1.54	-0.98	-5.91	-3.42	2.49
5c	509, 335, 295	2.13	625	385	1.70	1.53	-1.12	-1.53	-0.95	-5.93	-3.45	2.48
5d	505, 335, 295	2.14	617	400	1.69	1.52	-1.13	-1.54	-0.98	-5.92	-3.42	2.50

^a Band gap was calculated by UV spectrum. ^b $E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - 4.4$; ^c $E_{\text{LUMO}} = -E_{\text{red}}^{\text{onset}} - 4.4$.

化合物 **5a**~**5d** 在二氯甲烷溶剂中的荧光发射光谱如图 2 所示. 化合物 **5a** 的最大发射峰在 590 nm 附近, 而化合物 **5b**~**5d** 的最大发射峰分别在 610、625 和 617 nm 附近. 四个化合物也具有相似的荧光发射光谱, 说明不同的烷基链对分子骨架的激发态能量有很小的影响. 对比四个化合物的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱发现, 化合物 **5c** 的吸收峰和发射峰波长都是最大的, 说明该分子的共轭体系更好.

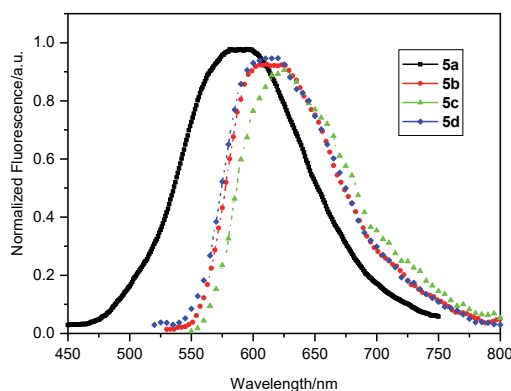


图 2 化合物 **5a**~**5d** (10 $\mu\text{mol/L}$) 在 DCM 溶剂中的荧光发射光谱

Figure 2 Normalized fluorescence spectra of **5a**~**5d** (10 $\mu\text{mol/L}$) recorded in DCM

Excitation wavelength of **5a**: 400 nm, excitation wavelength of **5b**~**5d**: 450 nm, slit width 5 nm

1.3 电化学性质

用循环伏安法研究了化合物 **5a**~**5d** 在二氯甲烷溶液中的氧化还原电位. 由于化合物 **5a** 在二氯甲烷中的溶解度较小, 没有观察到它明显的氧化还原电位. 图 3 是化合物 **5b**~**5d** 的循环伏安曲线图, 由图可见, 在电化学扫描窗口范围内, 三个化合物在 $-0.8 \sim -1.6$ V 均有两对氧化还原峰, 具有很好的可逆性, 而在阳极电势区有一对氧化还原峰. 以二茂铁/二茂铁正离子(Fc/Fc^+)氧化还原体系作内标来校准化合物的氧化还原峰位, 并根据文献方法^[31], 由起始还原峰和起始氧化峰电位估算出化合物的 LUMO 和 HOMO 能级(表 1). 分析表中数据发现三个化合物的 LUMO 能级都低于 -3.4 eV, 说明它们具有较高的电子亲和能, 同时烷基链的改变对化合物的 HOMO 和 LUMO 能级影响较小.

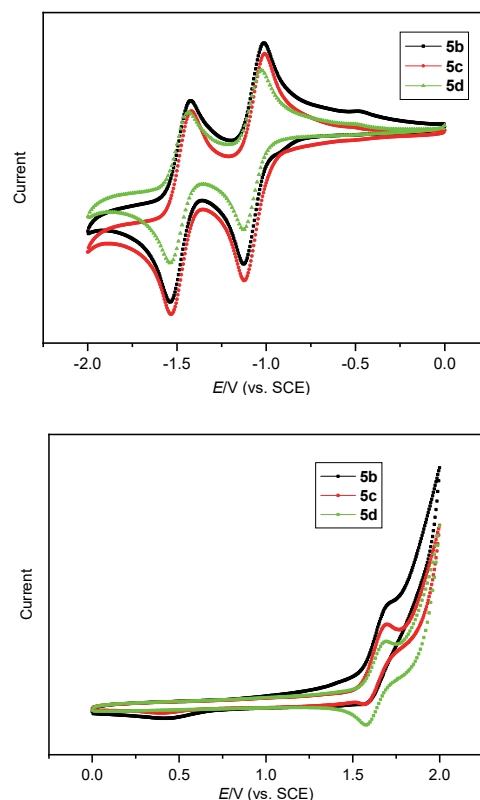


图 3 化合物 **5b**~**5d** (0.001 mol/L) 的循环伏安曲线图

Figure 3 Cyclic voltammograms of **5b**~**5d** (0.001 mol/L)

1.4 热学性质

用热重分析(TGA)研究了化合物 **5a**~**5d** 的热学性质(图 4). 化合物 **5a**~**5d** 在氮气保护下, 控制升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 四个化合物的热分解温度分别为 390, 345, 385 和 400°C , 均高于并五苯的热分解温度(330°C), 说明新分子的热学稳定性优于并五苯. 因此, 可以用真空蒸镀的方法来制备均匀的薄膜. 对比 **5b**~**5d** 发现, 随着烷基链的增长, 化合物的热分解温度依次升高, 揭示烷基侧链对化合物热学性质的影响^[29].

1.5 单晶结构分析

利用溶剂缓慢挥发的方法, 在二氯甲烷和乙醇的混合溶剂中得到了化合物 **5b** 和 **5c** 的单晶, 并用 X 射线单晶衍射详细分析了它们的单晶结构(图 5). 化合物 **5b** 和 **5c** 都属于三斜晶系, $p-1$ 空间群, 中心骨架具有全平面的

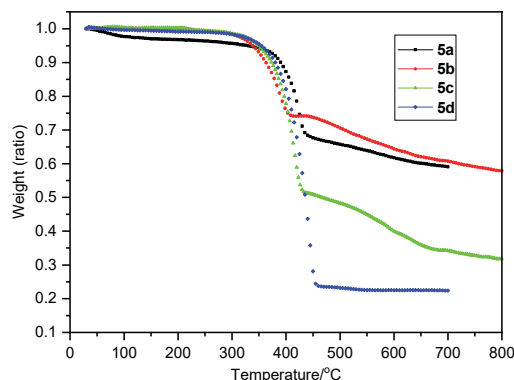


图4 化合物 **5a**~**5d** 在氮气保护下升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的热重分析(TGA)曲线

Figure 4 Thermogravimetric analysis (TGA) plots of **5a**~**5d** with a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under N_2

刚性结构, 两个烷基链分别位于刚性平面的上下两侧. 分子的晶体堆积结构显示, 它们都形成倾斜的面对面层状堆积, 层间距分别为 0.3457 和 0.3423 nm . 与鱼骨型堆积方式相比, 这种堆积方式被认为更有利于分子间的电子耦合^[32].

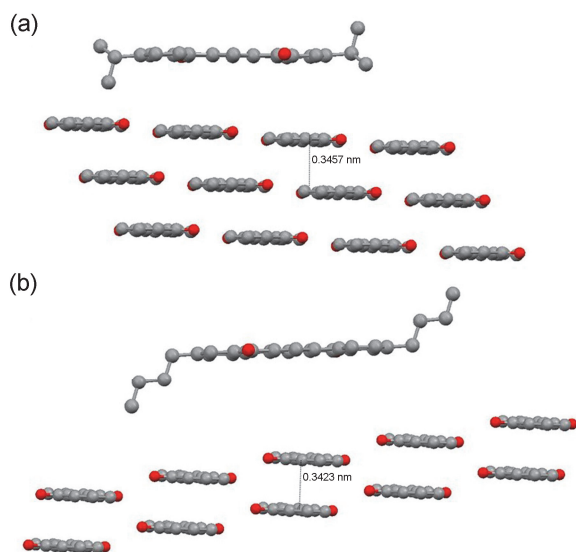


图5 化合物(a) **5b** 和(b) **5c** 的单晶结构

Figure 5 X-ray crystal structures of compounds (a) **5b** and (b) **5c**

Red spheres depict O atoms and gray spheres C. Alkyl groups and hydrogen atoms have been omitted for clarity in packing.

化合物 **5c** 的层间距小于碳原子的范德华力半径 (0.344 nm), 说明相互平行的分子层之间具有较强的 π - π 相互作用, 晶体的这种堆积方式有利于载流子的传输. 化合物 **5b** 的层间距略大于碳原子的范德华力半径, 说明其分子层之间的 π - π 相互作用比 **5c** 的分子层间作用弱.

2 结论

设计并合成了一系列新型茚并芴-6,12-二酮化合物, 并对其进行了一系列性质研究. 与并五苯相比, 这些新材料表现出好的溶解性和高的热学、光学稳定性. 研究发现, 不同长度的烷基链对分子的紫外-可见吸收光谱和 HOMO-LUMO 能级影响较小. 化合物 **5b**~**5d** 的 LUMO 能级都低于 -3.4 eV , 说明它们具有较高的电子亲和能. 化合物 **5b** 和 **5c** 具有刚性骨架, 形成了面对面的晶体堆积结构, 相互平行的分子层之间存在较强的 π - π 相互作用, 这种堆积方式有利于载流子的传输. 基于初步的应用数据, 它们可能会在有机场效应晶体管器件中表现出较好的应用前景. 进一步的应用研究正在进行中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 使用 400 M 核磁共振仪测定, ^1H NMR 使用 CDCl_3 ($\delta\ 7.26$)或 $\text{DMSO}-d_6$ ($\delta\ 2.50$)作溶剂, ^{13}C NMR 使用 CDCl_3 ($\delta\ 77.00$)或 $\text{DMSO}-d_6$ ($\delta\ 39.52$)作溶剂; 熔点在 KER 3100-08S 精密恒温控温台上测定; 紫外-可见吸收光谱使用 Agilent Cary 300 紫外-吸收光谱仪. 荧光发射光谱使用 Agilent Cary Eclipse 荧光光谱仪; 红外光谱使用 Bruker V70 傅立叶红外光谱仪; 质谱使用 Q Exactive Focus 质谱仪; 元素分析使用德国 Elementar 公司的 Vario EL III 型元素分析仪; 单晶分析使用 Bruker SMART APEX II 型单晶衍射仪; 电化学测量使用上海华辰 CHI620E 电化学工作站, 工作电极: 玻碳电极, 对电极: 铂丝, 参比电极: 非水溶液 Ag/AgNO_3 参比电极. 支持电解质: 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆). 溶剂: 二氯甲烷. 使用二茂铁做内标, 记录的所有电压都是相对于饱和甘汞电极, 所有的扫描都在室温下进行. 热重测量使用 PE TGA7 分析仪, 在氮气的保护下控制加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

购买的所有试剂和溶剂均为分析纯. 四氢呋喃经钠干燥, 蒸出立即使用.

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 **3** 的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2,5-二溴对苯二甲酸二甲酯 (1.06 g , 3 mmol)、3,5-二甲基苯硼酸 (1.8 g , 12 mmol)、碳酸钾 (1.66 g , 12 mmol) 的饱和水溶液, 抽真空通氩气, 在氩气的保护下加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (139 mg , 0.12 mmol) 和 50 mL 无氧四氢呋喃(THF), 搅拌并控制反应温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 薄层色谱(TLC)监测反应, 待原料反应完毕后, 停止反应. 冷却反应体系至室温, 反应液倾

倒入饱和 NH_4Cl 溶液中, 用二氯甲烷(10 mL $\times$ 3)萃取, 合并有机层并用无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩, 用石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂($V:V=60:1\sim40:1$)作梯度洗脱剂来过柱分离提纯, 得到 900.9 mg 白色固体 **3a**. 化合物 **3b**~**3d** 通过相似的实验过程制备.

2,5-二(3,5-二甲基苯基)对苯二甲酸二甲酯(**3a**): 产率 74.7%. m.p. 174~176 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.36 (s, 12H), 3.68 (s, 6H), 6.97 (s, 4H), 7.01 (s, 2H), 7.77 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.3, 52.2, 126.1, 129.4, 131.7, 133.1, 137.7, 139.7, 141.0, 168.6; IR (KBr) ν : 3017, 2921, 1695, 1611, 1590, 1375 cm^{-1} ; MS m/z (%): 402. Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$: C 77.59, H 6.51; found C 77.61, H 6.50.

2,5-二(4-异丙基苯基)对苯二甲酸二甲酯(**3b**): 白色固体, 产率 72.5%. m.p. 150~152 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.30 (d, $J=4$ Hz, 12H), 2.91~3.02 (m, 2H), 3.67 (s, 6H), 7.29~7.31 (m, 8H), 7.81 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 23.9, 33.8, 52.2, 126.3, 128.3, 132.0, 133.0, 137.2, 140.8, 148.3, 168.5; IR (KBr) ν : 3028, 2960, 2870, 1725, 1612, 1516, 1430, 1290, 1235 cm^{-1} ; MS m/z (%): 430. Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$: C 78.11, H 7.02; found C 78.13, H 7.05.

2,5-二(4-正丁基苯基)对苯二甲酸二甲酯(**3c**): 白色固体, 产率 73.6%. m.p. 102~103 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.95 (t, $J=8$ Hz, 6H), 1.34~1.43 (m, 4H), 1.61~1.68 (m, 4H), 2.66 (t, $J=8$ Hz, 4H), 3.67 (s, 6H), 7.23 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.27 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.80 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.0, 22.4, 33.5, 35.4, 52.2, 128.2, 128.3, 131.9, 133.1, 137.1, 140.8, 142.4, 168.5; IR (KBr) ν : 3031, 2960, 2865, 1732, 1713, 1610, 1485, 1437, 1278, 1232 cm^{-1} ; MS m/z (%): 458. Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4$: C 78.57, H 7.47; found C 78.55, H 7.50.

2,5-二(4-叔丁基苯基)对苯二甲酸二甲酯(**3d**): 白色固体, 产率 71.8%. m.p. 233~235 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.37 (s, 18H), 3.68 (s, 6H), 7.31 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.44 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.81 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 31.3, 34.6, 52.2, 125.1, 128.0, 132.0, 133.0, 136.8, 140.7, 150.6, 168.5; IR (KBr) ν : 3024, 2960, 2860, 1724, 1713, 1522, 1430, 1385, 1275, 1220 cm^{-1} ; MS m/z (%): 458. Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4$: C 78.57, H 7.47; found C 78.59, H 7.45.

3.2.2 化合物 **4** 的合成

在 100 mL 单口圆底烧瓶中加入化合物 **3a** (643.2 mg, 1.6 mmol), NaOH (256 mg, 6.4 mmol), 40 mL 乙醇和

4 mL 水, 加热回流过夜, 减压蒸去一半溶剂后加入稀盐酸酸化, 生成白色固体, 抽滤, 干燥, 得到 448.4 mg 白色固体 **4a**. 化合物 **4b**~**4d** 通过上述相似的实验过程制备.

2,5-二(3,5-二甲基苯基)对苯二甲酸(**4a**): 产率 74.9%. m.p. 335~336 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 2.31 (s, 12H), 7.00 (s, 4H), 7.02 (s, 2H), 7.60 (s, 2H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 21.1, 126.2, 129.2, 130.7, 134.3, 137.4, 139.5, 139.6, 169.2; IR (KBr) ν : 3006, 2920, 2860, 2650, 1708, 1685, 1602, 1436, 1301, 1282, 1220 cm^{-1} ; MS m/z (%): 374. Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$: C 76.99, H 5.92; found C 77.02, H 5.93.

2,5-二(4-异丙基苯基)对苯二甲酸(**4b**): 白色固体, 产率 72.5%. m.p. 297~298 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 13.09 (s, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.34 (m, 8H), 2.95 (m, 2H), 1.26 (d, $J=4$ Hz, 12H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 169.1, 147.8, 139.1, 137.0, 134.3, 130.8, 128.3, 126.4, 33.2, 23.9; IR (KBr) ν : 3023, 2965, 2865, 2625, 1701, 1680, 1600, 1484, 1430, 1283, 1244 cm^{-1} ; MS m/z (%): 402. Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$: C 77.59, H 6.51; found C 77.61, H 6.50.

2,5-二(4-正丁基苯基)对苯二甲酸(**4c**): 白色固体, 产率 73.4%. m.p. 256~257 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 0.92 (t, $J=8$ Hz, 6H), 1.32~1.37 (m, 4H), 1.58~1.62 (m, 4H), 2.63 (t, $J=8$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.63 (s, 2H), 13.07 (s, 2H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 13.9, 21.9, 33.1, 34.6, 128.2, 128.4, 130.8, 134.3, 136.9, 139.2, 141.9, 169.1; IR (KBr) ν : 3018, 2963, 2861, 2637, 1705, 1608, 1486, 1411, 1284, 1240 cm^{-1} ; MS m/z (%): 430. Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$: C 78.11, H 7.02; found C 78.08, H 7.05.

2,5-二(4-叔丁基苯基)对苯二甲酸(**4d**): 白色固体, 产率 72.8%. m.p. >300 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 1.33 (s, 18H), 7.35 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.63 (s, 2H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 31.2, 34.4, 125.2, 128.0, 130.7, 134.4, 136.6, 139.0, 150.0, 169.1; IR (KBr) ν : 30031, 2962, 2865, 26536, 1701, 1680, 1631, 1489, 1435, 1298, 1247 cm^{-1} ; MS m/z (%): 430. Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$: C 78.11, H 7.02; found C 78.12, H 7.04.

3.2.3 化合物 **5** 的合成

在 50 mL 单口圆底烧瓶中加入化合物 **4a** (411.4 mg, 1.1 mmol)和 15 mL 浓硫酸, 在室温下搅拌 3 h 后倒入冰水中, 抽滤并用水洗涤, 然后将固体倒入碳酸钾溶液中搅拌数小时, 抽滤, 用水洗至中性并用真空干燥箱干燥,

得到 311.8 mg 红色固体 **5a**。化合物 **5b**~**5d** 采用相似的实验过程制备。

1,3,7,9-四甲基茛并茚-6,12-二酮(**5a**): 产率 83.9%. m.p. 395~396 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.40 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 6.89 (s, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.71 (s, 2H); IR (KBr) ν : 3026, 2953, 2848, 1693, 1612, 1591, 1421, 1375, 1280 cm⁻¹; MS m/z (%): 339. Anal. calcd for C₂₄H₁₈O₂ C 85.18, H 5.36; found C 85.15, H 5.33.

2,8-二异丙基茛并茚-6,12-二酮(**5b**): 红色固体, 产率 82.5%. m.p. 230~231 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.28 (d, $J=8$ Hz, 12H), 2.92~2.99 (m, 2H), 7.38 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.73 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 23.7, 34.1, 115.6, 120.5, 122.6, 133.6, 134.3, 139.5, 141.4, 145.7, 150.9, 193.4; IR (KBr) ν : 3055, 2953, 2866, 1705, 1615, 1458, 1381, 1362, 1248, 1224 cm⁻¹; MS m/z (%): 367. Anal. calcd for C₂₆H₂₂O₂ C 85.22, H 6.05; found C 85.19, H 6.02.

2,8-二正丁基茛并茚-6,12-二酮(**5c**): 红色固体, 产率 83.6%. m.p. 219~220 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.94 (t, $J=8$ Hz, 6H), 1.32~1.41 (m, 4H), 1.58~1.66 (m, 4H), 2.64 (t, $J=8$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.70 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 13.9, 22.2, 33.3, 35.5, 115.6, 120.4, 124.6, 134.2, 135.3, 139.4, 141.2, 144.9, 145.7, 193.3; IR (KBr) ν : 3053, 2965, 2865, 1714, 1608, 1454, 1364, 1257 cm⁻¹; MS m/z (%): 395. Anal. calcd for C₂₈H₂₆O₂ C 85.25, H 6.64; found C 85.27, H 6.60.

2,8-二叔丁基茛并茚-6,12-二酮(**5d**): 桔红色固体, 产率 81.8%. m.p. 328~329 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.35 (s, 18H), 7.46 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.74 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 31.1, 35.1, 115.7, 120.3, 121.8, 132.2, 134.1, 139.6, 141.0, 145.6, 153.3, 193.5; IR (KBr) ν : 3026, 2953, 2918, 2848, 1732, 1600, 1432 cm⁻¹; MS m/z (%): 395. Anal. calcd for C₂₈H₂₆O₂ C 85.25, H 6.64; found C 85.26, H 6.65.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3**~**5** 的核磁图谱、**5b** 和 **5c** 的单晶数据以及 **5a**~**5d** 的质谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Jiang, H.; Zhu, S. L.; Cui, Z. D.; Li, Z. Y.; Liang, Y. Q.; Zhu, J. M.; Hu, Peng.; Zhang, H. L.; Hu, W. P. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 3071.
- [2] Jiang, H.; Hu, W. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 1408.
- [3] Dong, H. L.; Zhu, H. F.; Meng, Q.; Gong, X.; Hu, W. P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1754.
- [4] Baeg, K. J.; Caironi, M.; Noh, Y. Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4210.
- [5] Koo, J. H.; Kim, D. C.; Shim, H. J.; Kim, T. H.; Kim, D. H. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801834.
- [6] Zschieschang, U.; Yamamoto, T.; Takimiya, K.; Kuwabara, H.; Ikeda, M.; Sekitani, T.; Someya, T.; Klauk, H. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 654.
- [7] Zhan, Y. Q.; Mei, Y. F.; Zheng, L. R. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1220.
- [8] Zhang, C. C.; Chen, P. L.; Hu, W. P. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2087.
- [9] Chen, D.; Pei, Q. B. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11239.
- [10] Han, S. T.; Zhou, Y.; Roy, V. A. L. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5425.
- [11] McNellis, E. R.; Schott, S.; Siringhaus, H.; Sinova, J. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 074405.
- [12] Kuehne, A. J. C.; Gather, M. C. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12823.
- [13] Liu, Y.; Yu, G.; Liu, Y. Q. *Sci. China: Chem.* **2010**, *53*, 779.
- [14] Cai, Z. X.; Awais, M. A.; Zhang, N.; Yu, L. P. *Chem.* **2018**, *4*, 2538.
- [15] Cinar, M. E.; Ozturk, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3036.
- [16] Dai, X. X.; Cheng, X. D.; Kan, Z. P.; Xiao, Z. Y.; Duan, T. N.; Hu, C.; Lu, S. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 4031 (in Chinese). (戴学新, 成晓东, 阚志鹏, 肖泽云, 段泰男, 胡超, 陆仕荣, 有机化学, **2020**, *40*, 4031.)
- [17] Li, H. Y.; Tee, B. C. K.; Cha, J. J.; Cui, Y.; Chung, J. W.; Lee, S. Y.; Bao, Z. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2760.
- [18] Dong, H. L.; Hu, W. P. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2435.
- [19] Kitamura, M.; Arakawa, Y.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 184011.
- [20] Jurchescu, O. D.; Popinciuc, M.; van Wees, B. J.; Palstra, T. T. M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 688.
- [21] Maliakal, A.; Raghavachari, K.; Katz, H.; Chandross, E.; Siegrist, T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980.
- [22] Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732.
- [23] Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomoglu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5586.
- [24] Fan, Z. P.; Li, X. Y.; Luo, X. E.; Fei, X.; Sun, B.; Chen, L. C.; Shi, Z. F.; Sun, C. L.; Shao, X. F.; Zhang, H. L. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702318.
- [25] Sung, H.; Lin, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7945.
- [26] Hou, J. H.; Tan, Z. A.; Yan, Y.; He, Y. J.; Yang, C. H.; Li, Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4911.
- [27] Zhao, C. C.; Zhang, Y.; Ng, M. K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6364.
- [28] Rose, B. D.; Santa Maria, P. J.; Fix, A. G.; Vonnegut, C. L.; Zakharov, L. N.; Parkin, S. R.; Michael M. H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2122.
- [29] Wang, J.; Zeng, W. L.; Xu, H.; Li, B.; Cao, X. P.; Zhang, H. L. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 681.
- [30] Gao, X. K.; Wu, W. P.; Liu, Y. Q.; Jiao, S. B.; Qiu, W. F.; Yu, G.; Wang, L. P.; Zhu, D. B. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 736.
- [31] Romain, M.; Chevrier, M.; Bebiiche, S.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5742.
- [32] Kobayashi, N.; Sasaki, M.; Nomoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 552.

(Zhao, C.)