

含萸线性非交替并苯异构体的合成

段超^{a,b} 高希珂^{*,a,b}^(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) 中国科学院大学 北京 100049)

Synthesis of Azulene-Based Linear Nonalternant Isomers of Acenes

Duan, Chao^{a,b} Gao, Xike^{*,a,b}^(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) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

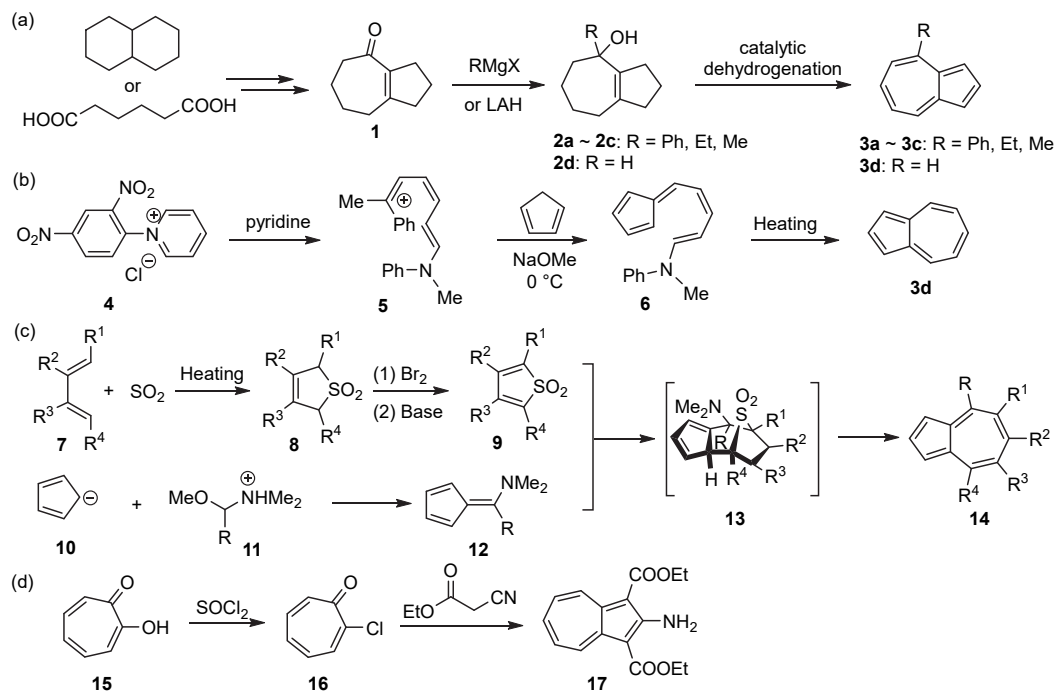
稠环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)具有优良的光电性质,在有机半导体、生物成像和自旋电子学等领域具有广阔的应用前景^[1]。然而,随着 π 共轭体系的增大,PAHs的空气稳定性急剧下降,严重限制了其性质和功能研究,因此合成稳定的非交替异构体^[2]或引入杂原子^[3]来研究其性质和功能应用具有重要的科学意义。萸(Azulene)是萘的非交替异构体,由五元环和七元环耦合而成,具有完全的电荷分离态、较大的分子偶极矩、较窄的 HOMO-LUMO 能隙以及反 Kasha 规则的荧光发射等独特的物理化学性质^[4]。基于这些特性,萸单元被广泛地引入到 PAHs 中,以调节其光电性质^[5]。

萸分子骨架的合成对于萸化学的发展具有举足轻重的作用,是萸官能团化的基础。1936 年,Plattner 等^[6]报道了萸骨架的合成(Scheme 1a)。他们从十氢萘或己二酸出发,经过几步反应合成了酮 **1**,随后 **1** 经加成、高温下脱氢反应顺利得到取代的萸(**3a**~**3c**)或未取代的萸(**3d**)。然而该方法产率较低,并不适合萸类衍生物的大量合成。此后,一些具有代表性的合成方法被陆续报道(Schemes 1b~1d)。1955 年,Ziegler 和 Hafner^[7]利用 Zincke 盐 **4** 和二甲胺的吡啶溶液反应得到铵盐 **5**,**5** 再和环戊二烯及甲醇钠反应得到中间体 **6**,随后 **6** 通过热环化反应得到萸。1977 年,Houk 等^[8]利用四取代的丁二烯 **7** 和二氧化硫反应得到中间体 **8**,**8** 依次经加成、消除反应后得到中间体 **9**。随后 **9** 和中间体 **12** 发生[4+2]环加成反应得到中间体 **13**,最后 **13** 经芳构化得到四取代的萸 **14**。1956 年,Nozoe 等^[9]从草酚酮(**15**)出发,经 SOCl_2 氯化得到中间 **16**,后者与氰乙酸乙酯进行亲核取代反

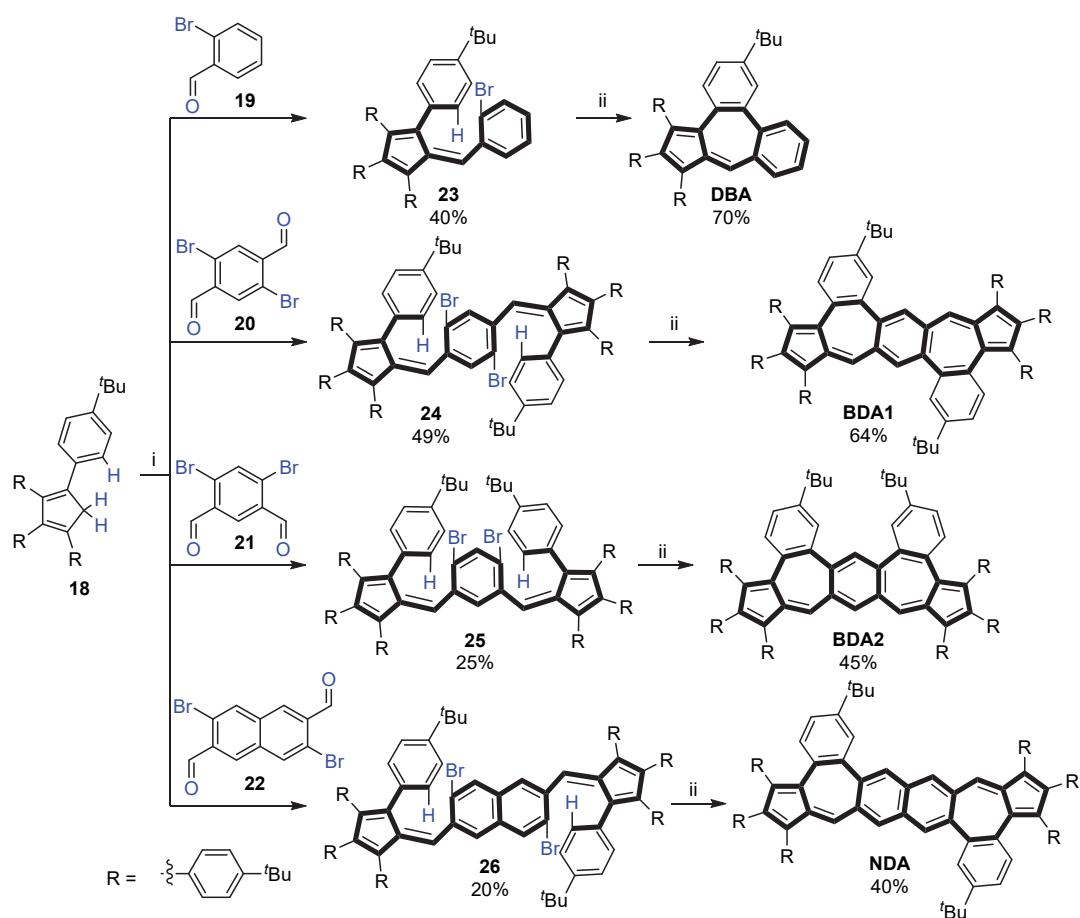
应得到 2-胺基取代的萸类衍生物 **17**。该方法具有诸多优势,比如操作简便、原料易得及产率较高等,是目前合成萸类衍生物较好的一种方法。

近期,西湖大学理学院化学系刘志常团队^[10]报道了一类新的构筑萸骨架的方法。他们通过逆合成分析发现萸骨架可通过简单易得的芳基环戊二烯(**18**)和邻卤代芳香醛之间的两步[4+3]环化反应进行高效构建。作者选择四(4-叔丁基苯基)环戊二烯作为起始原料,通过与邻卤代芳香醛的脱水缩合和钯催化的 C-H 偶联两步[4+3]环化反应高效构筑了一类含 1~2 个萸单元的线性 PAHs,分别为 DBA, BDA1, BDA2 和 NDA (Scheme 2)。作者首先尝试了模板反应,利用 **18** 和邻溴苯甲醛(**19**)进行脱水缩合得到富烯(fulvene, **23**),随后 **23** 在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 为催化剂下发生 C-H 活化反应构筑七元环得到深紫色的 DBA,两步总产率为 28%。通过类似的合成方法,作者进一步利用 **18** 和不同的芳香醛 **20**、**21** 反应生成反/顺异构的并五苯异构体 BDA1 和 BDA2,二者均为深棕色固体,其总产率分别为 31%和 11%。最后,作者进一步利用 **18** 和芳香醛 **22** 以 8%的总产率得到黑棕色的并六苯异构体 NDA。由于具有多个 4-叔丁基苯基,该类非交替的并苯异构体在低极性有机溶剂如正己烷、甲苯和二氯甲烷中均表现出良好的溶解性。单晶结构及计算模拟结构显示,该类线性分子的七元环均呈现非平面的结构,导致分子骨架存在一定程度的扭曲。感应电流密度的各向异性(Anisotropy of the Induced Current Density, ACID)图表明该类分子存在全局芳香性。此外该类化合物还表现出类似于萸的质子化导致的荧光增

* Corresponding author. E-mail: gaoxk@mail.sioc.ac.cn. Published online August 29, 2022.



图式 1 一些经典的合成萘的方法
Scheme 1 Some classical synthetic methods of azulene



Reaction conditions: (i) NaOMe, MeOH, reflux; (ii) Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, toluene, reflux

图式 2 萘基 PAHs 的合成
Scheme 2 Syntheses of azulene-fused PAHs

强性质. 研究表明这类稳定的含氮非交替异构体对于研究线性 PAHs 的性质和功能应用具有重要的意义.

综上所述, 刘志常团队发展了一类通过简单易得的原料原位高效构筑氮骨架的新方法, 该方法有望应用于具有更大 π 共轭体系的 PAHs 的精准构筑. 实验研究和理论计算表明, 采用分子张力工程^[1]策略将五元环和七元环等非六元环作为张力结构缺陷引入线性并苯类分子骨架中, 可以调控整个分子的立体电子结构, 同时还能在提高它们稳定性和溶解度的同时降低其能隙, 为设计合成具有新型拓扑结构和新功能的非交替稠环芳烃材料提供了一种新的思路.

References

[1] Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.

- [2] Jiang, Q.; Tao, T.; Phan, H.; Han, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Herng, T. S.; Li, G.; Yuan, L.; Ding, J.; Chi, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 16737.
- [3] Xin, H.; Li, J.; Yang, X.; Gao, X. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 70.
- [4] Xin, H.; Hou, B.; Gao, X. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1737.
- [5] Chaolumen; Stepek, I. A.; Yamada, K. E.; Ito, H.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23508.
- [6] Pfau, A. S.; Plattner, P. *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 858.
- [7] Ziegler, K.; Hafner, K. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 301.
- [8] Reiter, S. E.; Dunn, L. C.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4199.
- [9] Nozoe, T.; Seto, S.; Matsumura, S.; Asano, T. *Proc. Jpn. Acad.* **1956**, *32*, 339.
- [10] Wang, S.; Tang, M.; Wu, L.; Bian, L.; Jiang, L.; Liu, J.; Tang, Z. B.; Liang, Y.; Liu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205658.
- [11] Tang, M.; Liang, Y.; Lu, X.; Miao, X.; Jiang, L.; Liu, J.; Bian, L.; Wang, S.; Wu, L.; Liu, Z. *Chem* **2021**, *7*, 2160.

(Chen, F.)