

1,2-硼氮杂芳烃在中国的研究进展

徐晓阳 刘美艳 李成龙 刘旭光*

(天津理工大学化学化工学院 天津市有机太阳能电池与光化学转换重点实验室 天津 300384)

摘要 稠环芳烃及其衍生物在有机光电材料领域具有广泛应用, 杂原子掺杂可有效调节稠环芳烃的物理化学性质. 用等电子体的硼氮单元取代碳碳单元, 在保持稠环芳烃芳香性的连续性的同时, 可以调节稠环芳烃的电子结构和分子间相互作用, 构建具有独特光电性质和生物活性的新型硼氮杂稠环芳烃, 既丰富了稠环芳烃的种类, 又促进了硼氮杂芳烃在光电材料、催化和生物医药等领域的应用. 近年来, 中国有机化学及材料化学领域的学者们积极参与并推动了硼氮杂芳烃的快速发展, 在硼氮杂芳烃的种类开发和应用拓展方面开展了一系列原创性的工作, 取得了瞩目的成绩. 本文综述了基于 1,2-硼氮杂苯的稠环芳烃(即 1,2-硼氮杂芳烃)的合成发展历史和应用研究拓展, 最后对硼氮杂芳烃领域的未来发展与应用进行了展望. 通过对硼氮杂芳烃在中国的发展进行系统的梳理和总结, 希望能够引起更多科研工作者对硼氮杂芳烃的兴趣, 期待更多的科研工作者能够加入到硼氮杂芳烃的合成拓展与应用探索中.

关键词 硼氮杂稠环芳烃; 等电子体; 芳烃; 有机硼化学

Recent Advance of 1,2-BN Heteroaromatics in China

Xu, Xiaoyang Liu, Meiyan Li, Chenglong Liu, Xuguang*

(Tianjin Key Laboratory of Organic Solar Cells and Photochemical Conversion, School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384)

Abstract Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives are widely used in the field of organic optoelectronic materials, and the photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons can be effectively modified by heteroatomic doping. By replacing carbon carbon (CC) units with an isoelectronic and isostructural boron nitrogen (BN) units, the electronic structure and intermolecular interactions of PAHs can be fine-tuned, resulting in new BN-heteroaromatics with unique optoelectronic properties and bioactivity. BN/CC isosterism can not only enrich the family of heteroaromatics but also promote their applications in the fields of optoelectronic, catalysis and biomedical applications. In particular, the researchers from China have engaged and promoted the development of boron/nitrogen-doped heteroaromatics, leading to some great results. The recent advance of 1,2-BN heteroaromatics in China from the chemistry perspective is summarized, including the synthetic development of 1,2-BN heteroaromatics, as well as their applications in variety of research fields. In the end, the development prospects of BN-heteroaromatics are pointed out. Through highlighting these advances of boron/nitrogen-doped heteroaromatics in China, it is hoped that more researchers will be interested in the synthesis and application of boron/nitrogen-doped heteroaromatics. It is also hoped that this review would stimulate the conversation and cooperation between the chemists and material scientists in the related fields.

Keywords boron/nitrogen doped polycyclic aromatic hydrocarbon; isosterism; aromatics; organoboron chemistry

全碳稠环芳烃(PAHs)是由 sp^2 杂化碳原子组成的二维石墨烯片段, 稠环芳烃及其衍生物由于具有独特的光学和电子性能, 在有机光电材料领域备受科学家们的青睐. 近几年, 以稠环芳烃为代表的有机材料在电子器件方面应用广泛, 例如有机发光二极管(OLED)、场效应晶体(OFET)和有机太阳能电池(OSCs)^[1]. 相对于无机材

料, 有机光电材料的一个优点是可以从分子层面对其结构进行精确改造, 从而获得所需求的性能. 在全碳稠环芳烃的骨架中嵌入杂原子(N、S、Si、O、P 和 B 等)可以有效调节稠环芳烃的电子结构, 进而可以调节其光电物理性质^[2].

1919 年, 朗格缪尔(Langmuir)^[3]以 N_2O 和 CO_2 之间

* Corresponding author. E-mail: xuguangliu@tjut.edu.cn

Received December 29, 2022; revised February 27, 2023; published online March 23, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22071181) and the Natural Science Foundation of Tianjin City (No. 22JCYBJC00260).

国家自然科学基金(No. 22071181)和天津市自然科学基金(No. 22JCYBJC00260)资助项目.

的等量关系为例,分析了含有相同数目的分子和原子之间的电子排布关系,提出了电子等排体的概念.在保持电子数目不变和空间相关的化学结构不变的基础下,利用电子等排体概念可以对分子的结构进行微调,从而满足特定的应用需要.这一理论也为新型化合物的构建,以及其在生物医药、功能材料方面的应用做出了贡献^[4].在众多电子等排体中,硼氮/碳碳(BN/CC)电子等排体的研究近些年发展迅速.由于硼的最外层有三个价电子,氮的最外层有五个价电子,而碳的最外层有四个价电子,所以硼氮单元是碳碳单元的等电子体和等结构体.稠环芳烃中最小的结构单元是苯环,如果将苯环上的两个碳原子分别替换成硼原子和氮原子,可以得到硼氮杂苯.硼氮杂苯是苯环的等电子体和等结构体,基于硼原子和氮原子的相对位置,硼氮杂苯可以分为 1,2-硼氮杂苯、1,3-硼氮杂苯和 1,4-硼氮杂苯三种异构体.与苯环相类似,根据现有的 X 射线结构数据加上计算结果,研究表明三种硼氮杂苯均为平面结构,且都具有一定程度的芳香性^[5-6].其中,基于 1,2-硼氮杂苯的稠环芳烃已经在有机光电功能材料中获得广泛应用(Scheme 1).理论计算研究表明,三种硼氮杂苯的热力学稳定性与其芳香性并不成正比.1,3-硼氮杂苯的芳香性最强,但它的稳定性是最弱的.1,4-硼氮杂苯的稳定性介于 1,2-硼氮杂苯和 1,3-硼氮杂苯之间^[5-6].

将稠环芳烃中的碳碳单元变为硼氮单元可以得到硼氮杂稠环芳烃,亦可以看成将稠环芳烃中最小的结构单元苯环替换成硼氮杂苯,这种置换既可以保持稠环芳烃体系芳香性的连续性(分子骨架不会受到影响),同时硼氮掺杂又可以有效调节稠环芳烃的光电物理性质.此外,硼氮/碳碳(BN/CC)电子等排体的概念也已经在生物医学、过渡金属催化以及有机光电材料的开发中得到了初步的应用^[7].

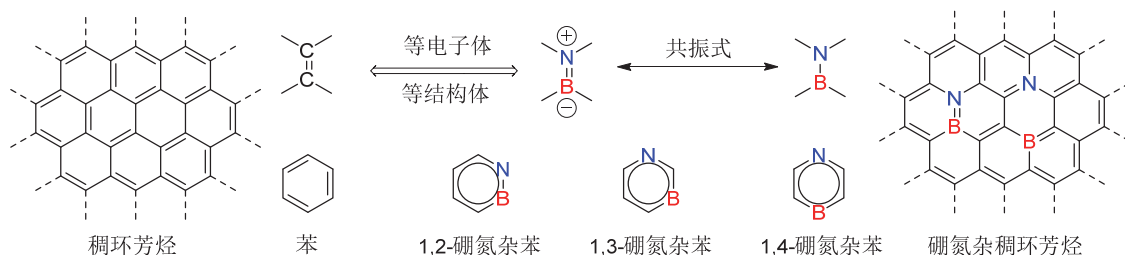
近 20 年来,有机化学家们根据分子中硼原子和氮原子位置和数量的不同,以及稠环芳烃 π -共轭度的大小不同,合成出许多结构新颖、性能特异的硼氮杂芳烃分子,这些硼氮杂芳烃在材料科学、生物医学及催化等领

域展现出了初步的应用.2013 年,我国学者首次介入此领域,并报道了硼氮杂芳烃的合成及应用^[8].随后十年时间,国内多个课题组在硼氮杂芳烃领域做出了许多优秀的工作.目前硼氮杂芳烃领域的综述文献较多^[9],多为英文撰写的综述,也没有完整的关于我国科研工作者在硼氮杂环芳烃领域研究工作的综述.鉴于硼氮杂芳烃领域的迅猛发展以及我国科研工作者的突出贡献,本文将综述我国科研工作者在 1,2-硼氮杂环芳烃领域的研究进展.本综述的范围只是局限于含硼氮共价键(三配位硼)的芳烃,而硼氮配位键(四配位硼)的相关研究请参阅相关文献^[10].

1 1,2-硼氮杂芳烃的合成及性质研究概览

在硼氮杂苯的三种异构体中,1,2-硼氮杂苯是研究最多的一种,基于 1,2-硼氮杂苯的稠环芳烃(本文称之为 1,2-硼氮杂芳烃)也是受到关注最多的一类硼氮杂芳烃.我们首先按时间梳理 1,2-硼氮杂芳烃的研究脉络(图 1).在二十世纪五六十年代,Dewar 课题组对硼氮杂芳烃进行了开创性地研究,关键合成步骤多采用 Friedel-Crafts 硼环化反应,但产率较低.1958 年,Dewar 课题组^[11]以 2-氨基联苯为原料,经亲电硼化反应和亲核取代合成了一系列 9,10-硼氮杂菲及其衍生物 **1**.随后 1959 年,Dewar 等^[12]尝试在双键上进行亲电硼化反应.他们从 2-乙烯基苯胺出发,其与二氯苯硼烷反应,无需额外加入路易斯酸催化即可得到 2,1-硼氮杂萘及其衍生物 **2**.1963 年,White 等^[13]率先使用硼氢化反应和氧化脱氢反应合成 1,2-硼氮杂苯.他们以烯丁基胺为原料与三甲胺-苯基硼烷反应,在形成硼氮键后通过分子内硼氢化反应得到苯基取代的硼氮杂环己烷,之后通过 Pd/C 脱氢芳构化得到苯基取代的硼氮杂苯 **3**.上述采用金属脱氢反应合成硼氮杂苯的反应条件相当苛刻,这也在一定程度上制约了硼氮杂芳烃化学的发展.同时由于当时的实验条件有限,硼氮杂芳烃的研究沉寂了将近 40 年.

直到 2000 年左右,Ashe 等^[14]先后发展了两种合成硼氮杂苯的方法:第一种是采用烯烃关环复分解反应和



图式 1 稠环芳烃与硼氮杂稠环芳烃

Scheme 1 Polycyclic aromatic hydrocarbons and boron/nitrogen doped polycyclic aromatic hydrocarbons

合成方法

亲电硼环化反应(1, 2), 烯炔关环复分解/氧化芳构化(3, 4), 光异构化(9), 炔炔环化(14, 20), 扩环反应(5, 11, 16)

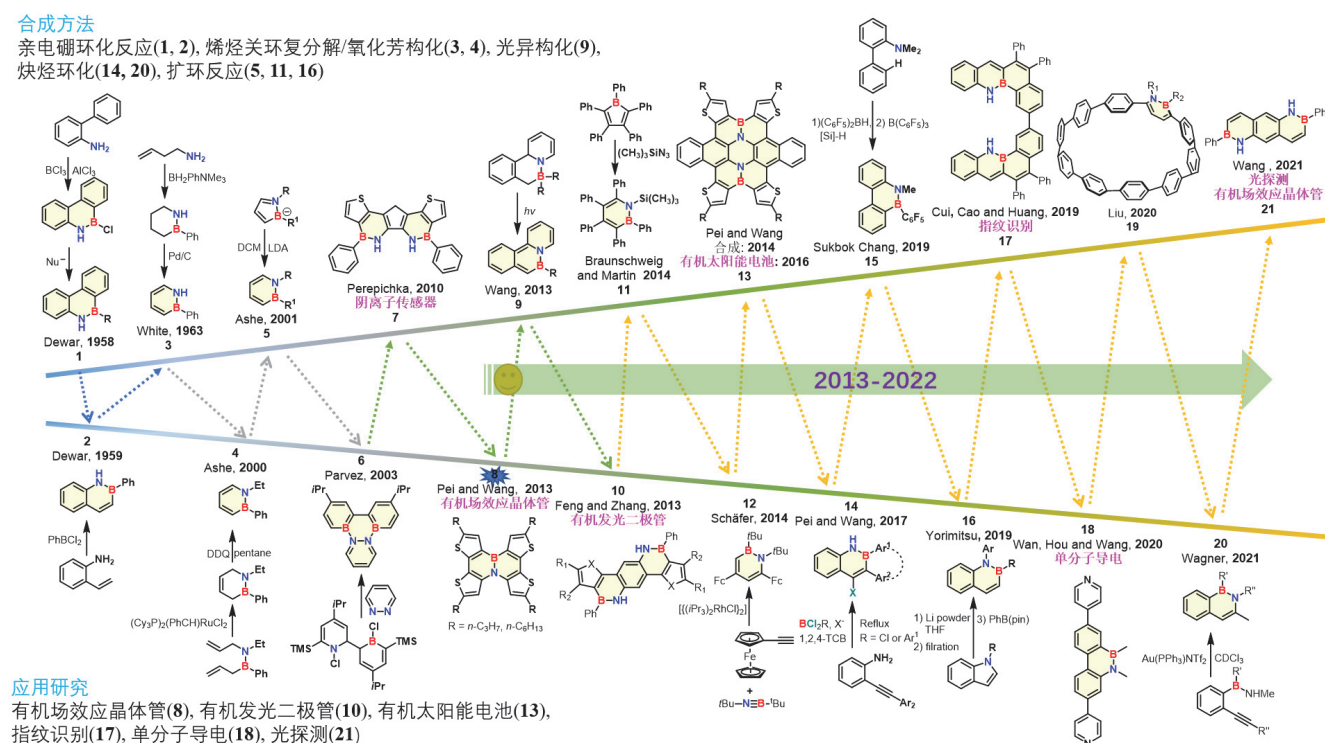


图1 1,2-硼氮杂芳烃的发展脉络

Figure 1 Timeline of 1,2-BN heteroaromatics

2,3-二氯-5,6-二氧对苯醌(DDQ)脱氢芳构化作为关键反应合成硼氮杂苯衍生物 4; 第二种是首先通过烯炔复分解合成了硼氮杂环戊二烯, 随后通过类似 Katz 反应的卡宾插入反应扩环得到硼氮杂苯的衍生物 5^[15]. 除氨基可作为常用的亲电硼化反应的导向基团外, 吡啶氮也可以导向亲电硼化反应. 2003 年, Piers 等^[16]报道了基于吡啶氮合成硼氮杂芳烃的方法, 以硼杂环己二烯衍生物为底物与吡啶及其衍生物反应, 在硼氮键形成的同时消除三甲基硅烷, 进而芳构化得到硼氮杂三苯及其同系物(6).

对硼氮杂芳烃开展合成研究的同时, 人们也探索了硼氮杂稠环芳烃的性质及其相关应用. 由于硼原子强的 Lewis 酸性, 硼氮杂芳烃中的硼原子仍然具有一定的 Lewis 酸性, 可以用来检测阴离子, 尤其是氟离子. 2010 年, Perepichka 等^[17]研究发现, 向硼氮杂芳烃 7 的溶液中加入 $n\text{-Bu}_4\text{NF}$, 体系的吸收光谱和发射光谱都发生了明显的变化. 硼氮杂芳烃 7 初始的吸收和发射变弱, 出现了新的长波吸收和发射带, 表明了硼氮杂芳烃对氟离子的明显响应. 2013 年, 裴坚、苑嗣纯和王婕妤等^[8]采用“一锅法”环化方法成功合成了不同长度烷基取代的四噻吩并硼氮杂萘分子 8, 基于这类材料的薄膜场效应, 晶体管器件表现出了 $0.15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 这是硼氮杂稠芳烃首次被应用于有机电子学器件中, 证明了硼氮杂芳烃类有机半导体材料在电子学领域的应

用潜力, 这同时也是中国科学家在硼氮杂芳烃方面工作的首次报道. 2013 年, 冯新亮和张帆等^[18]合成了一类硼氮杂并苯类芳烃 10, 这类材料具有较强的蓝光发射, 最大发射峰位于 393 nm 至 418 nm 之间, 基于这类蓝光材料的有机发光二极管最大外量子效率达到 1.4%, 这是硼氮杂芳烃应用于有机发光二极管的首例研究. 同年, 王苏宁课题组^[19]发展了光消除反应制备硼氮杂芳烃, 含有四配位硼的硼氮杂环在 300 nm 紫外光的照射下发生一步消除反应, 硼氮环芳构化得到硼氮杂菲 9. 2014 年, Braunschweig 和 Martin 课题组^[20]分别独立报道硼杂环戊二烯的扩环反应, 得到了 1,2-硼氮杂苯 11. 同年, Braunschweig 课题组^[21]报道了铑催化乙炔基二茂铁与 iminoborane ($\text{tBuB} \equiv \text{N}^{\text{tBu}}$) 发生 [2+2]/[2+4] 的环加成反应, 合成了 1,2-硼氮杂苯的衍生物 12. 2016 年, 裴坚、王婕妤课题组^[22]合成了含有两个硼氮单元的晕苯类芳烃 13, 他们将其用于溶液处理的太阳能电池中, 这是首例硼氮杂芳烃在有机太阳能电池中的应用. 2017 年, 裴坚、王婕妤课题组^[23]使用炔炔苯胺为底物合成了硼氮杂萘类芳烃 14, 研究表明在体系中加入不同的亲核试剂, 可以在硼氮杂萘中氮原子的对位引入不同的卤原子, 这些卤代硼氮杂萘可以进一步发生偶联反应. 2019 年, Park 和 Chang 等^[24]报道了 C—H 键硼化反应和 N-脱甲基化反应构筑硼氮杂芳烃 15 的新方法. 2019 年, Yorimitsu 课题组^[25]报道了一种吡啶的扩环反应构筑硼氮杂

炔 **16** 的方法. 同年, 崔春明、曹达鹏和黄华南等^[26]采用过渡金属催化偶联的方法直接合成了一系列结构新颖的硼氮杂芳烃 **17**, 实现了硼氮杂芳烃发光性能的有效调控, 并成功将该类分子应用于指纹检测领域. 2020 年, 万立骏、侯士敏和王栋等^[27]设计合成了硼氮杂菲衍生物 **18** 及其 C=C 对照物, 并采用扫描隧道显微镜断裂结 (STM-BJ) 的方法表征了分子结的电子传输性能. 结果表明, 硼氮掺杂不仅提高了菲衍生物的电子传输能力, 而且硼氮掺杂芳烃与氟离子络合后其分子电导降低至 1/4. 2021 年, Liu 课题组^[28]设计合成了首例硼氮杂环对苯撑 **19**, 为后续硼氮芳烃在环状碳纳米材料的研究奠定了基础. 随后, 2021 年, Wagner 课题组^[29]发展了一种温和的 Au(I) 介导的环化反应, 用以合成 B/N 或 B/O 掺杂的稠环芳烃 **18**. 2022 年, 王小野课题组^[30]设计合成了四苯基取代的硼氮杂蒽和二苯基取代的硼氮杂蒽 **21**, 研究表明基于二苯基取代的硼氮杂蒽的单晶 OFET 器件表现出高达 $1.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 远远高于四苯基取代的硼氮杂蒽单晶 OFET 器件的迁移率. 这是目前报道的第一例迁移率可以超过 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的硼氮杂芳烃, 使得硼氮杂芳烃能够跻身于高迁移率有机半导体行列.

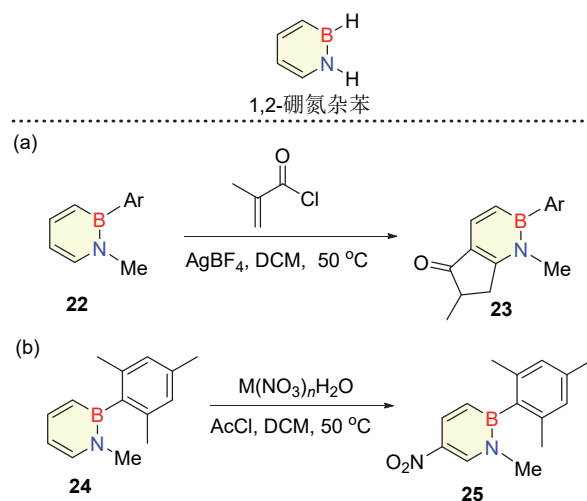
综上所述, 硼氮芳烃的早期研究集中于硼氮杂芳烃合成方法的研究及其基本的性质研究, 从 2013 年开始, 除了丰富硼氮杂芳烃的种类, 基于硼氮杂芳烃独特的光电物理性能, 人们开展了功能导向的硼氮杂芳烃的合成, 并尝试将硼氮杂芳烃应用于各种各样的有机光电材料中. 我国科学家于 2013 年介入硼氮杂芳烃的研究, 至今已有十年的时间, 下面我们将以硼氮杂芳烃共轭体系的大小为主线, 对我国科学家在此领域的研究进展(2013~2022 年)进行阐述.

2 我国学者在 1,2-硼氮杂芳烃领域的研究进展

2.1 硼氮杂苯(单环)

苯环是稠环芳烃的最小子单元, 相应的硼氮杂苯也是最小的硼氮杂芳烃. 硼氮杂苯的研究始于 20 世纪 60 年代初, Dewar 课题组^[31]采用雷尼镍脱硫的方法合成了 1,2-硼氮杂苯. 随后 White 和 Goubeau 课题组^[13,32]分别采用钯催化脱氢或者钯/三氧化二铝催化脱氢的方法合成了 1,2-硼氮杂苯. 早期研究者们使用的反应条件比较苛刻, 而且产率不高, 限制了硼氮杂苯化学的进一步发展. 2000 年和 2001 年, Ashe 课题组^[14-15]开发了烯炔关环复分解反应/脱氢芳构化反应及烯炔关环复分解反应/扩环反应两种策略, 构筑 1,2-硼氮杂苯类化合物, 具有重要的意义, 为后续硼氮杂苯的合成及衍生化奠定了基础. 硼氮杂苯的后期官能团化也是有机合成化学家追求的

目标^[13]. 其中, Liu 课题组^[33a]在 1,2-硼氮杂苯的合成及应用研究方面做出了杰出贡献, 他们首次成功合成并分离得到了 1,2-硼氮杂苯的母体, 多年来一直致力于研究 1,2-硼氮杂苯的全方位官能团化研究, 完成了多个基于硼氮杂苯的后期官能团化反应^[33]. 我国学者对于硼氮杂苯的研究比较少. 2013 年, 蘇明德课题组^[34]通过理论计算研究了 1,2-硼氮杂苯的光异构化反应的机理. 2017 年, 方向东课题组^[35]报道了一种 1,2-硼氮杂苯的 Friedel-Crafts 酰基化反应, 该反应区域选择性高, 底物适用范围广, 可以一锅法制备硼氮杂茚酮 **23** (Scheme 2, a). 同年, 方向东课题组^[36]又发展了硼氮杂苯的区域选择性硝化反应, 为构筑硝基取代的硼氮杂芳烃提供了一种有效的方法 (Scheme 2, b).



图式 2 1,2-硼氮杂苯的 Friedel-Crafts 的酰基化和硝基化反应
Scheme 2 Friedel-Crafts acylation and nitration of 1,2-azaborine

2.2 硼氮杂萘(双环)及其衍生物

萘是最小的稠环芳烃, 对于硼氮杂萘的研究有助于理解具有更大共轭结构的硼氮杂芳烃. 基于硼氮键位置和取向的不同, 硼氮杂萘一共有六个同分异构体(图 2). 除了硼氮杂萘 **26e** 及其衍生物没有文献报道相关合成, 其它五个硼氮杂萘的衍生物都已经被先后合成出来. 理论计算和实验研究表明, 硼氮键的掺杂位置对硼氮杂萘的稳定性、反应性能和光学性质都有一定程度的影响. 1959 年, Dewar 课题组^[37]合成了 2,1-硼氮杂萘(**26a**), 这也是首例关于硼氮杂萘的报道. 在 Dewar 的开创性工作之后, Paetzold 课题组^[38]和 Molander 课题组^[39]先后合成报道了一系列 2,1-BN 杂萘的衍生物. 第二个硼氮杂萘异构体 **26b** 和第四个硼氮杂萘异构体 **26d** 都是 Liu 课题组合成的^[40]. 第六个硼氮杂萘异构体 **26f** 最早是由 Ashe 课题组^[41]合成得到, 采用的两种不同的反应路线均采

用了烯炔关环复分解反应(RCM)作为关键反应步骤. 第三个硼氮杂萘异构体 **26c** 由我国学者崔春明课题组首先合成报道^[42]. 下面我们将介绍我国学者在硼氮杂萘的合成、衍生化及应用方面的贡献.

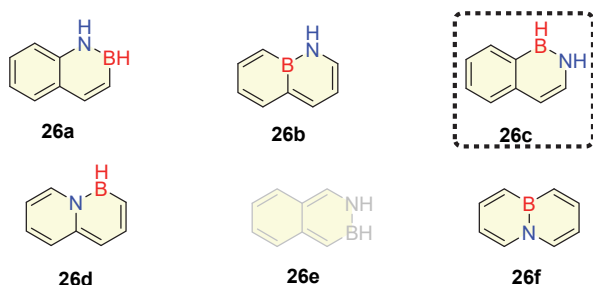


图2 六种含有单硼氮单元的硼氮杂萘的母体结构式

Figure 2 Six parental BN isosteres of naphthalene bearing one BN unit

2.2.1 硼氮杂萘 **26a** 为母核稠环芳烃

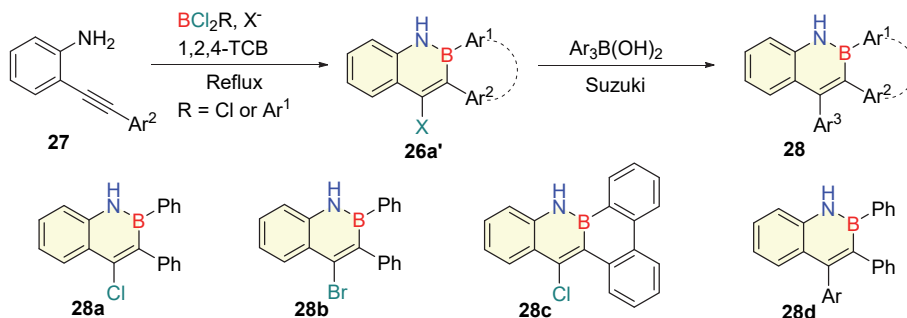
2017年, 裴坚、王婕妤课题组^[43]以邻乙炔基苯胺为底物, 利用氮原子导向的亲电硼化关环反应合成了一系列 C(4)位有不同卤原子取代的 2,1-硼氮杂萘衍生物 **26a'** (Scheme 3). 研究表明 **26a'** 可以通过金属催化的 Suzuki 偶联反应进行进一步的衍生化. 进一步研究表明, 通过

一锅串联亲核取代反应可以中等产率成功构筑具有更大 π 共轭结构的硼氮杂芳烃 **28c**.

2023年, 宋秋玲和杨凯等^[44]报道了一种基于硼乙炔基取代的 1,2-硼氮杂萘 **29** 的区域选择性 3+2 环加成反应 (Scheme 4). 研究表明 *B*-乙炔基杂萘 **29** 与腈氧化物在二异丙基乙基胺催化下可以生成 *B*-异噁唑产物 **30**, 而在钌和二异丙基乙基胺共同催化下可以生成 *B*-异噁唑产物 **31**. 基于此反应, 构筑了一系列 *B*-异噁唑硼氮杂芳烃衍生物.

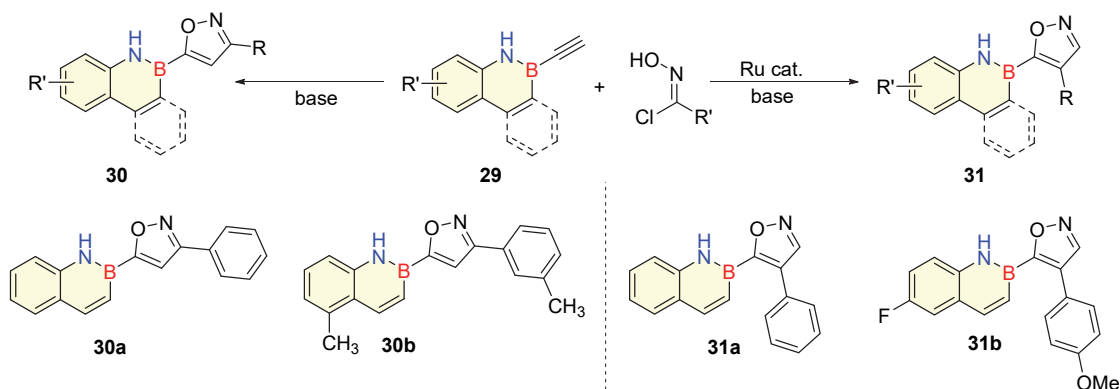
2015年, 张帆等^[45]通过在一个芳香中心核上的两次亲电硼化反应, 以优异的产率合成了多个 C_{2h} 对称的硼氮杂芳烃 **32** (图 3). 研究表明所合成的硼氮杂芳烃在固态或溶液中的光物理性质可以通过芳族中心核的不同进行微调.

2019年, 陈磅宽等^[46]通过苯并三噁吩衍生物的 Suzuki 偶联反应、亲电 C—H 键硼化反应合成了嵌有硼氮杂萘的稠环芳烃 **33** (图 4). 三个硼氮杂芳烃的个数分别为 1 个(**33a**)、2 个(**33b**)和 3 个(**33c**). 氟离子滴定实验表明随着氟离子的滴加, 三个硼氮杂芳烃与氟离子所生成的络合物的指最高占据分子轨道 (HOMO)-最低未占分子轨道 (LUMO) 带隙减小, 从而导



图式3 邻乙炔基苯胺为底物合成 2,1-硼氮杂萘

Scheme 3 Synthesis of 2,1-borazonaphthalene using *o*-ethynylaniline as substrate



图式4 硼乙炔基取代的 2,1-硼氮杂萘的环化反应

Scheme 4 Cycloadditions of B-ethynyl-2,1-borazonaphthalene

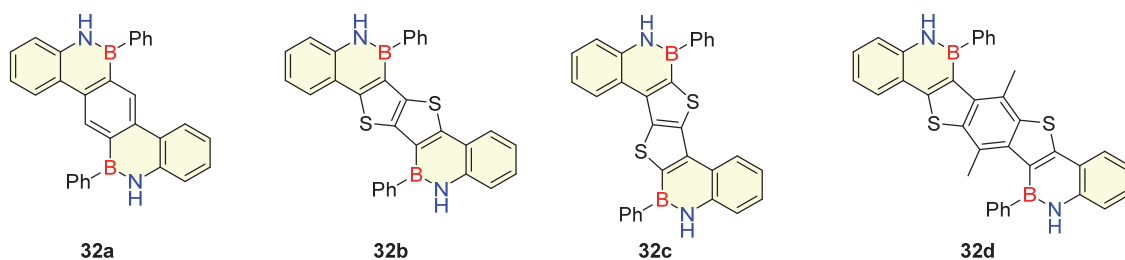


图3 嵌有 2,1-硼氮杂萘的稠环芳烃

Figure 3 Polycyclic aromatic hydrocarbons embedded with 2,1-borazaronaphthalene

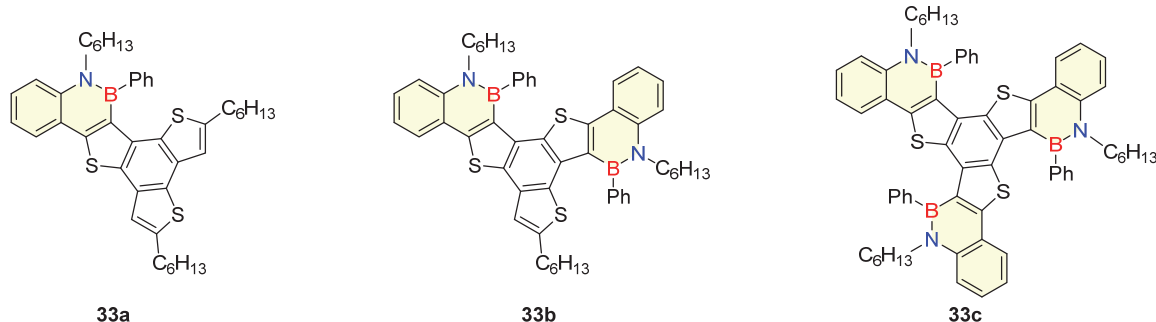


图4 嵌有 2,1-硼氮杂萘的星型稠环芳烃

Figure 4 Star-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons embedded with 2,1-borazaronaphthalene

致三个硼氮杂芳烃的 335 nm 处的吸收峰逐渐降低, 425~430 nm 处出现强红移带. 其发射光谱的初始发射峰的强度降低, 而在长波长处出现了一组新的发射峰, 表明三个硼氮杂芳烃可作为阴离子的发光传感材料.

2020 年, 刘旭光课题组^[47]合成了两个硼氮键位置异构的双硼氮杂萘并噻吩(**34** 和 **35**)(图 5). 实验和密度泛函理论(DFT)计算表明, 硼氮键的取向对硼氮杂芳烃的芳香性和电子结构有轻微影响. 进一步研究表明, **34** 和 **35** 展现出截然不同的对氟离子的响应特性, **34** 的溶液的发射光谱在加入氟离子后有一个明显的红移的新峰出现, 而 **35** 在加入氟离子后几乎看不到新峰出现. 此项研究表明, 硼氮杂芳烃中精确控制硼氮键的取向非常重要.

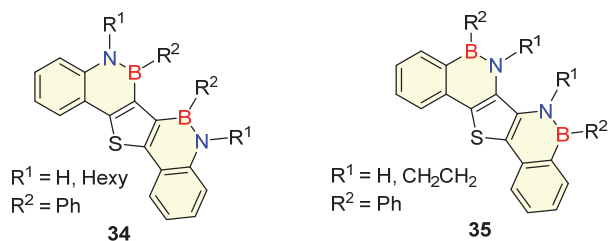
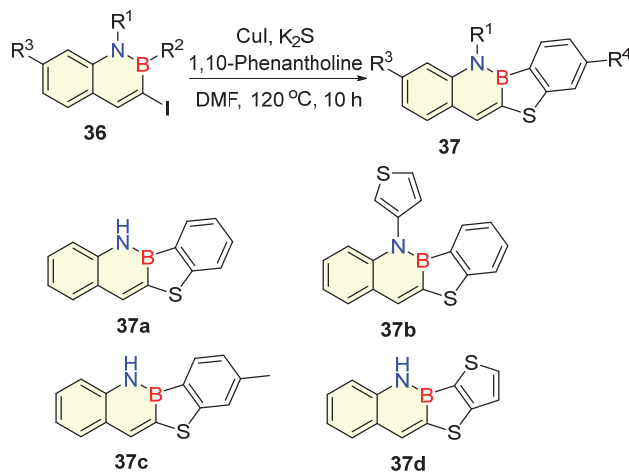


图5 硼氮键取向异构的硼氮杂芳烃

Figure 5 BN-PAHs with reversed BN orientations

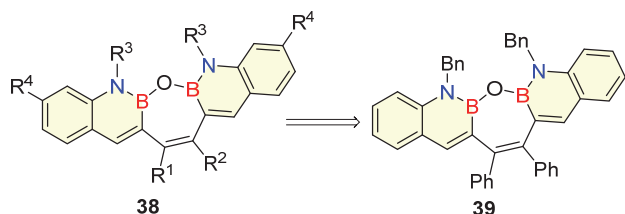
2021 年, 朱柏林、邢思洋、黄华南和田大伟等^[48]通过铜催化硫化钾的双 *S*-芳基化, 成功合成了半内嵌硼氮杂萘并[2,3-*d*]苯并[*b*]噻吩 **37** (Scheme 5). 与其他报道

的外围或内部硼氮取代的杂芳烃会显著改变分子的前线轨道不同, 与全碳类似物相比, 半内部硼氮取代的环化噻吩与其全碳类似物具有非常相似的前沿分子轨道能量和吸收发射光谱最大值. 这些结果表明 B—N 键的插入方式对硼氮取代杂芳烃的性质有明显的影响.

图式5 半内嵌硼氮杂萘并[2,3-*d*]苯并[*b*]噻吩 **37** 的合成Scheme 5 Synthesis of semi-embedded borazaronaphthalene [2,3-*d*]benzo[*b*]thiophene **37**

2020 年, 崔春明、朱柏林、邢思洋和田大伟等^[49]以溴代 2,1-硼氮杂萘和顺式双(硼基)烯烃为原料, 通过钯催化的串联反应合成了一系列双硼氮杂萘并氧杂环庚三烯类芳烃 **38**. X 射线晶体学分析表明, 双硼氮杂萘

并氧杂环庚三烯类芳烃具有平面框架. 通过紫外-可见光谱和荧光光谱以及密度泛函理论计算, 研究了该系列化合物的电子和光物理性质. 进一步研究发现, 其中部分氮原子有取代基的衍生物 **39** 在二甲基亚砜中有双重发射特性. 通过调控该类硼氮杂稠环芳烃在二甲基亚砜中的浓度、温度或是掺杂其它溶剂的比例, 可得到近白色荧光(Scheme 6).



图式 6 双硼氮杂萘并氧杂环庚三烯类芳烃
Scheme 6 Bis-BN-naphthalene-fused oxepins

2022 年, 刘云圻和陆雪峰等^[50]通过氮原子导向的亲电硼化反应, 成功合成了三种具有不同 π 共轭长度的嵌有硼氮杂萘的 V 型稠环芳烃. 通过 X 射线晶体学分析证实了它们的单晶结构, 发现通过延长 π 共轭长度可以有效调节分子堆积结构(图 6). 同时, 由于具有独特的 V 形分子几何形状, 硼氮杂芳烃 **40a**、**40b** 和 **40c** 与富勒烯 C_{60} 或 C_{70} 均表现出一定程度的主客体超分子相互作用.

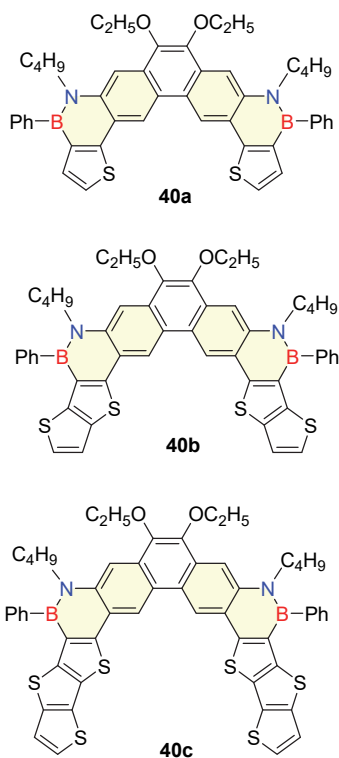
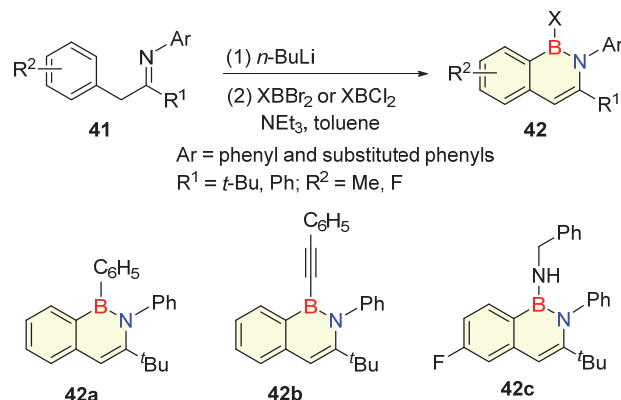


图 6 嵌有硼氮杂萘的 V 型稠环芳烃
Figure 6 V-type PAHs embedded with BN-naphthalene

2.2.2 硼氮杂萘 **26c** 为母核稠环芳烃

硼氮杂萘的第三个异构体 **26c** 最早由崔春明课题组报道(Scheme 7). 2015 年, 崔春明等^[42]报道了一种简单高效的路线, 即在温和条件下以亚胺 **41** 为底物, 在 BuLi 作用下发生亚胺-烯胺异构化反应, 然后再经过氮原子导向的亲电硼化反应合成了 1,2-硼氮杂萘 **42**. 研究表明, 化合物 **42** ($X=Br$) 可以进一步与金属锂试剂或苯胺发生反应合成各种取代的硼氮杂萘衍生物 **42a**~**42c**.

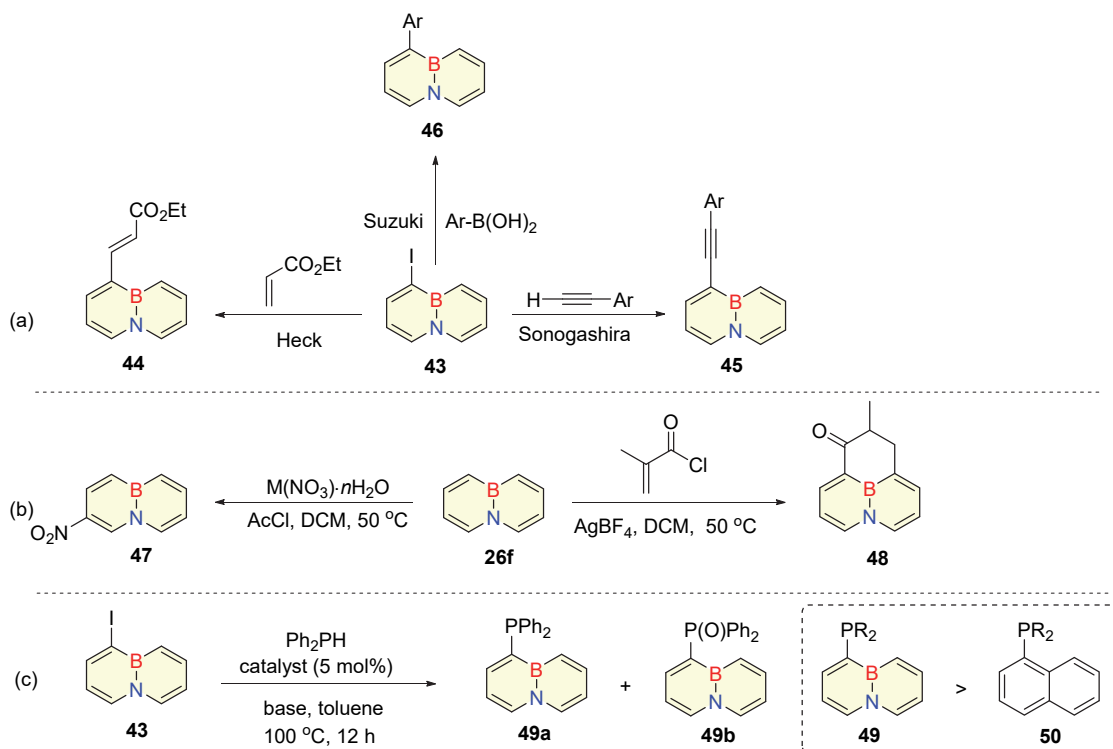


图式 7 1,2-硼氮杂萘的合成
Scheme 7 Synthesis of 1,2-borazaronaphthalene

2.2.3 硼氮杂萘 **26f** 为母核稠环芳烃

2014 年, 方向东课题组^[51]优化了硼氮杂萘 **26f** 母体的合成路线, 并对 **26f** 的芳香亲电卤代反应进行了详细的研究. 得到的卤代硼氮杂萘 **43** 可以与多种亲电试剂发生各种钯催化的交叉偶联反应(如 Sonogashira、Suzuki-Miyaura 和 Heck 反应). 进一步研究表明, 部分硼氮杂萘的衍生物对 $Zn(II)$ 和 $Cd(II)$ 离子具有独特的选择性荧光响应(Scheme 8, a). 2017 年, 该课题组^[36]还对硼氮杂萘 **26f** 的硝化反应和酰化进行了研究(Scheme 8, b). 2015 年, 他们^[52]合成了基于硼氮杂萘 **26f** 的叔磷 **49**, 并将其作为配体应用于溴/氯代芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 交叉偶联反应中. 研究表明, 与全碳的叔磷配体 **50** 相比, 硼氮杂叔磷配体的催化活性更高(Scheme 8, c).

2013 年, 裴坚、苑嗣纯和王婕好等^[8]设计合成了两种四噻吩并硼氮杂萘(**51a** 和 **51b**), 主体骨架上的烷基链可以起到增加溶解性和调节分子间相互作用的作用, **51a** 和 **51b** 都表现出优异的化学和热稳定性(图 7). 通过真空热蒸镀的方式, 他们成功地制造了基于 **51a** 的有机场效应晶体管(OFET), 该器件表现出 p 型传输的特性, 其最高空穴迁移率最高可达 $0.15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这也是硼氮杂芳烃首次被应用到有机电子学器件中. 2014 年, 他们^[53]系统研究了烷基链长度对四噻吩并硼氮杂萘(**51c**~**51e**)的固态分子堆积和 OFET 器件性能的影响. 结果表明, 不同的烷基链长度不会改变 π 共轭骨架的固



图式 8 9,10-硼氮杂萘的后期衍生化
Scheme 8 Late stage derivatization of 9,10-borazonaphthalene

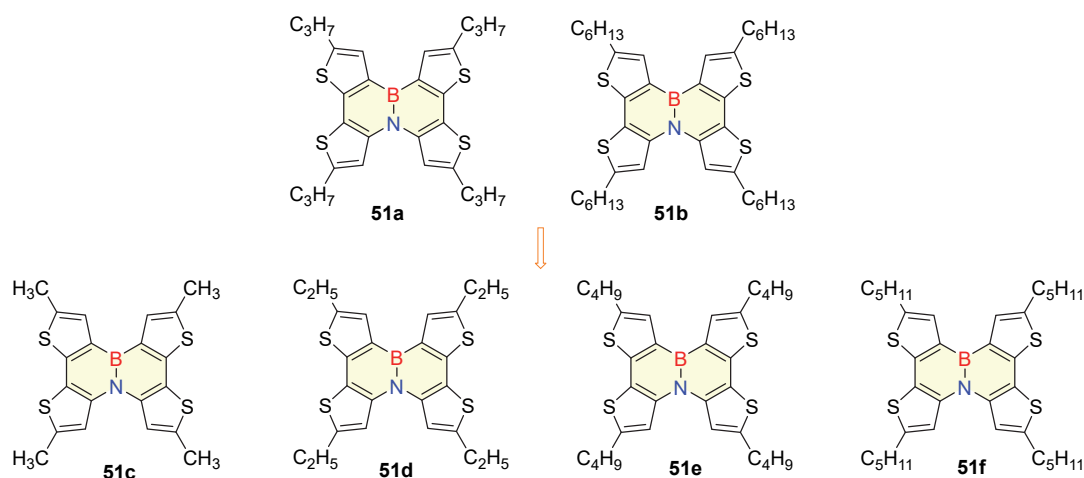


图 7 四噻吩并硼氮杂萘
Figure 7 Tetrathieno-fused borazonaphthalene

有电子性质, 但会显著影响分子间的相互作用及堆积方式, 同时也导致了介观上薄膜形貌的差异, 进而导致了 OFET 器件性能的差异. 此项研究表明仅仅是烷基链长度的不同, 就导致器件性能的极大差别, 他们还观察到烷基侧链的奇偶效应对薄膜形貌的影响, 形貌的影响进一步影响了器件的性能.

2021 年, 尹晓东等^[54a]制备了一系列给电子(二芳基胺)和吸电子(二芳基硼)基团取代的四噻吩并硼氮杂萘(52a~52c), 研究了取代基对四噻吩并硼氮杂萘的光物

理性质的影响(图 8). 结果表明, 同时具有给电子和吸电子基团取代的四噻吩并硼氮杂萘 52c 在极性溶剂中表现出局域发射峰(Local Excited)和电荷转移(Charge Transfer, CT)发射峰. 特别是, 较长波长的 CT 发射峰的寿命长达毫秒级别, 表明了其典型的磷光特性. 此外, 氟离子滴定实验表明四噻吩并硼氮杂萘具有双重发射现象, 有望应用于比率型荧光传感材料中. 2022 年, 尹晓东和刘康蕾等^[54b]详细研究了给电子(二芳基胺)和吸电子(二芳基硼)基团的取代模式对光物理性质的影响, 他们合

成了同时具有给电子(二芳基胺)和吸电子(二芳基硼)基团的四噻吩并硼氮杂萘(**52d**和**52f**),在**52d**和**52f**中,二芳基胺和二芳基硼取代基的位置进行了互换,这两个分子都表现出典型的分子内电荷转移发射峰.与**52d**相比,**52f**具有更强的荧光发射强度、更窄的 HOMO-LUMO 带隙和更强的路易斯酸性.

2022 年,游劲松、宾正杨课题组^[55]对四苯并硼氮杂萘**53**进行双溴化得到**53-2Br**,进而通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应分别引入咔唑和 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶给体单元,得到了以母核**53**作为给体的给体-受体-给体(D-A-D)型硼氮杂芳烃**54a**和**54b**(Scheme 9).研究表明**54a**和**54b**可作为通用的双极性主体材料,实现宽色域的 OLED 器件,包括蓝色多重共振有机发光二极管(MR-OLED)、绿色热激活延迟荧光有机发光二极管(TADF-OLED)、黄色 TADF-敏化荧光有机发光二极管(TSF-OLED)和红色磷光有机发光二极管(Ph-OLED)^[54].

2.3 硼氮杂萘(三环)

萘是一种简单的线性并苯芳烃,具有优异的光电物理性能,在有机材料中应用广泛.迄今文献中报道了五种类型的硼氮杂萘衍生物(图 9, **55a**~**55e**).1960 年, Dewar 课题组^[56]报道了双硼氮杂萘**55a**.2014 年, Liu 课题组^[57]计合成双/单硼氮杂萘**55b**和**55c**,并且通过气相紫外光电子能谱研究了两种硼氮杂萘的电子结构,并将它们与全碳萘的电子结构进行了比较.反应性能研究表明硼氮杂萘**55b**和**55c**不能进行环加成反应和 Friedel-Crafts 反应,但**55c**可以进行亲电溴化反应.2016 年, Klausen 等^[58]也报道了硼氮杂萘**55c**衍生物的合成,并研究了硼上的芳基取代基对分子性质的影响.2019 年, Liu 课题组^[59]报道了硼氮杂萘**55d**衍生物的合成,研究表明母体硼氮杂萘**55d**的性质与具有更大共轭结构的全碳并四苯相似.2021 年,朱柏林、邢思洋和田大伟等^[60]通过钌催化的含硼氮芳烃烯炔的环化反应,合成了一种

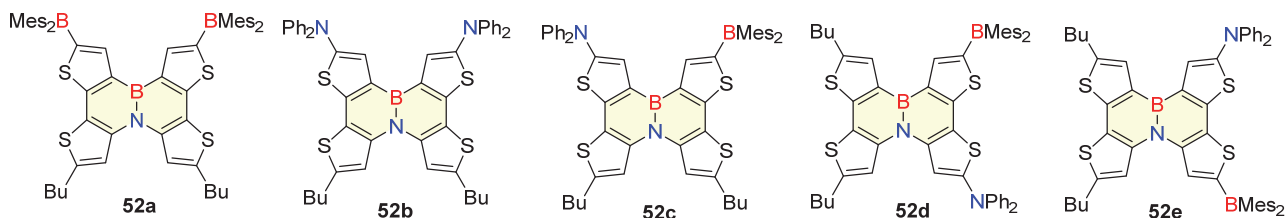
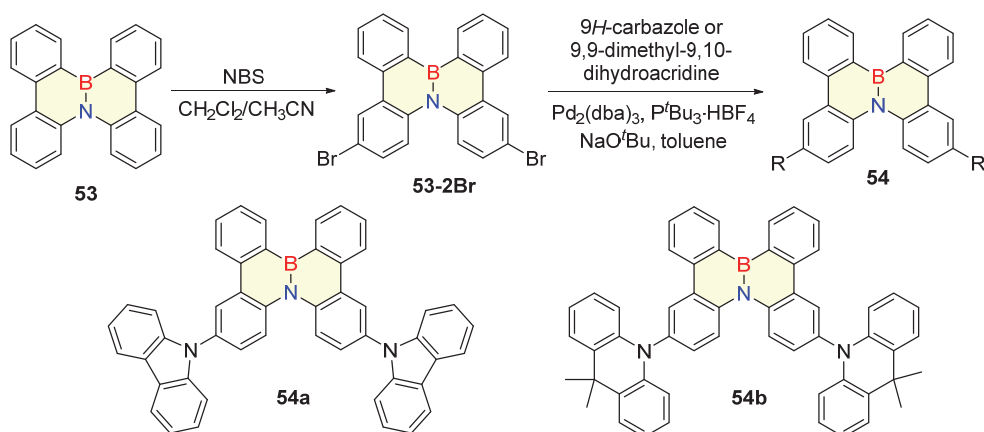


图 8 二芳基胺和二芳基硼基团取代的四噻吩并硼氮杂萘

Figure 8 Tetrathieno-fused borazaronaphthalene bearing a diarylamine and/or diarylboron groups



图式 9 四苯并硼氮杂萘及其衍生物

Scheme 9 Tetrabenzo-fused borazaronaphthalene and its derivatives

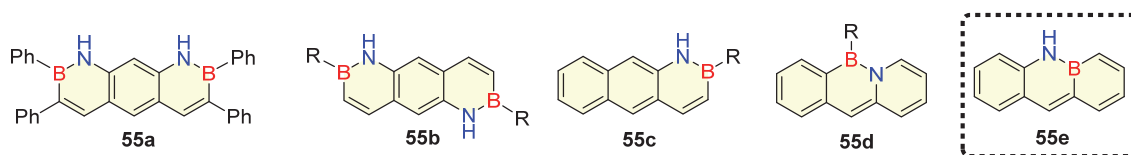


图 9 文献中报道的硼氮杂萘

Figure 9 BN-anthracenes reported in the literature

新型的硼氮杂蒽 **55e**, 研究表明其光物理性质不同于全碳蒽和其他报道的硼氮杂蒽. 他们还研究了 **55e** 的芳香亲电卤代反应, 进一步通过卤代硼氮杂蒽的交叉偶联反应合成一系列硼氮杂蒽 **55e** 的衍生物.

2.3.1 硼氮杂蒽 **55a** 为母核的稠环芳烃

2016 年, 何谷峰和张帆等^[61]合成了一系列具有顺式结构的芳基稠合的硼氮杂蒽(**56** 和 **57**), 并将这类分子作为非掺杂主体材料制备了有机发光二极管器件, 在没有优化的条件下, 这类器件展现出了不错的器件性能(图 10). 2017 年, 张帆等^[62]对 **56** 和 **57** 进行了区域选择性的溴化反应, 并进一步构建了多个芳基取代的硼氮杂芳烃(**56'** 和 **57'**), 这些硼氮杂芳烃的性质可调, 具有蓝色-紫色的荧光发射(图 10).

2.3.1 硼氮杂蒽 **55b** 为母核的稠环芳烃

由于硼氮杂蒽 **55b** 具有独特的光物理性质, 我国众多科研工作者对硼氮杂蒽 **55b** 及其衍生物开展了广泛研究. 2022 年, 王小野课题组^[30]设计合成了基于双硼氮杂蒽 **55b** 骨架的二苯基取代的硼氮蒽 **59** 和四苯基取代的硼氮蒽 **61** (Scheme 10, a), 并分别制备了基于 **59** 和 **61** 的 OFET 器件和光探测器器件. 研究表明外围苯基的数量可以显著调控分子的几何构型及固态下分子之间的电子偶合. 其中, 基于 **59** 的单晶 OFET 器件表现出高达 $1.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 远远高于基于 **61** 的单

晶 OFET 器件的迁移率. 这是首例迁移率可以超过 $1.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的硼氮杂稠环芳烃, 使得硼氮杂稠环芳烃能够跻身于高迁移率有机半导体行列. 进一步研究表明, 基于 **59** 单晶的光晶体管器件在 405 nm 光照下表现出优异的光探测性能, 进一步拓展了硼氮杂芳烃在光电器件领域的应用.

2013 年, 冯新亮和张帆等^[18]采用简洁的合成策略, 成功合成了一系列以硼氮杂蒽为中心的梯型稠环芳烃(**62**~**64**)(图 11). 在对其光电物理性质详细研究的基础上, 制备了基于硼氮杂芳烃 **62b** 和 **62c** 的 OLED 器件, 研究表明这两种 OLED 器件蓝光发射, 这项工作也是首例将硼氮杂芳烃应用到 OLED 器件中的报道^[17]. 这项工作也是我国科学家在硼氮杂芳烃领域的早期代表作之一.

2019 年, 裴坚、王婕妤课题组^[63]利用基于邻氨基苯炔的亲电硼化反应, 结合光照脱卤化氢的关环反应成功合成了四苯并硼氮杂并五苯 **66** (Scheme 11). 化合物 **66** 具有平面结构, 该分子在光和空气中表现出极强的稳定性. 与全碳类似物四苯并并五苯(**66'**)相比, 硼氮单元的嵌入降低了 **66** 的 HOMO 能级, 更低的 HOMO 能级有利于提高分子对氧气的稳定性. 其次, 硼氮单元在并苯体系中的嵌入有效调整了分子 HOMO 能级的轨道分布, 改变了 HOMO 能级在不同原子上的原子轨道系数, 尤

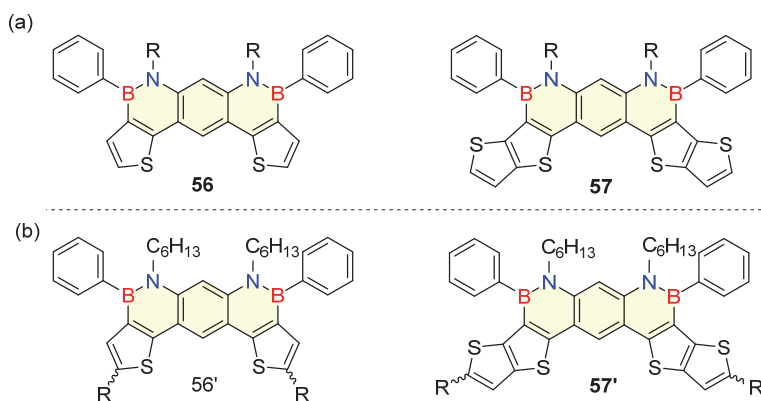
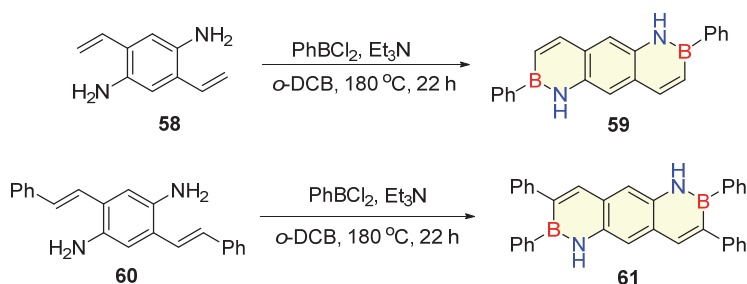


图 10 噻吩基稠合的硼氮杂蒽
Figure 10 Thieno-fused BN-anthracenes



图式 10 双硼氮杂蒽的合成及功能化
Scheme 10 Synthesis and functionalization of bis-BN-anthracenes

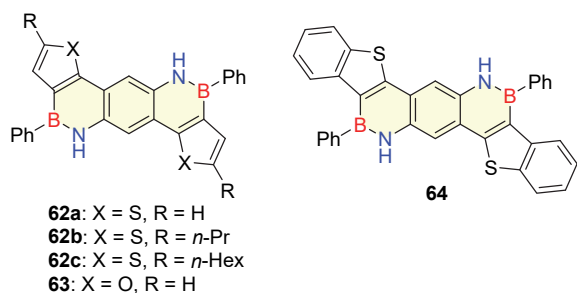


图 11 芳基稠合硼氮杂蒽
 Figure 11 Aryl fused BN-anthracenes

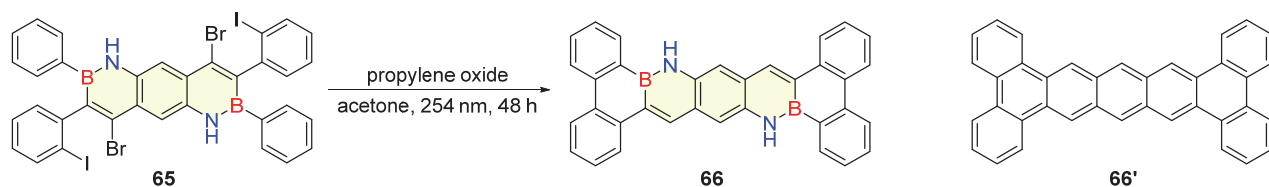
其降低了中央三个芳环上的原子轨道系数,进而降低了这些位点的反应性,提高了 **66** 在光照下的稳定性. 与其全碳异构体 **66'** 相比,引入硼氮单元后,分子 **66** 在晶体中的排列方式并没有产生明显的变化. 在单晶结构中, **66** 表现出和全碳异构体 **66'** 相似的排列结构,且分子间距离更近,更有利于分子间的电荷传输. 基于 **66** 的单晶场效应晶体管器件表现出 $0.33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率. **66** 的高稳定性和良好的迁移率表明,硼氮单元的嵌入是构筑高稳定性大尺寸并苯的有效方法,也是获得具有优异电子学性能的半导体材料的一种可行策略,这将极大地促进大并苯类芳烃在电子器件中的应用.

2020 年,夏建龙、梁桂杰和吴迪等^[64]设计合成了以双硼氮杂蒽为中心的具有十一环稠合骨架的噻吩基硼氮杂芳烃 **68**. 尽管存在十一个稠合芳香环,但硼氮杂芳烃 **68** 仍具有出色的空气和光稳定性(Scheme 12). 该课题组系统研究了 **67** 和 **68** 的光学及电化学性质. 由

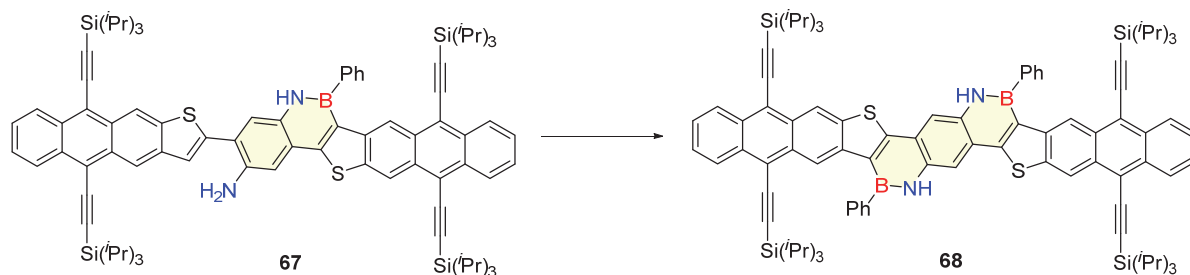
于硼氮杂芳烃中硼原子的 Lewis 酸性,化合物 **68** 可以选择性对氟离子进行可视化检测,表明 **68** 是一种很有前途的氟离子检测器. 鉴于并苯类化合物是 OFET 器件的常用材料,以及化合物 **68** 具有出色的稳定性、高的溶解性以及具有强的分子间 π - π 堆叠结构,此类分子有望用作 OFET 器件的关键材料.

萘是一种典型的非苯型芳烃,具有独特的化学和物理性质,是构建新型非苯型稠环芳烃的重要合成砌块. 2020 年,高希柯课题组^[65]以化合物 **69** 为关键前体,通过氮导向的亲电硼化反应合成了基于萘的硼氮杂芳烃 **70** 和硼氮杂蒽芳烃 **71**,他们系统地研究了 **70** 和 **71** 的化学结构、光学/电化学性质以及它们对氟离子的响应行为(Scheme 13). 研究表明 **70** 和 **71** 具有较窄的带隙和反 Kasha 的荧光发射. 通常萘分子可以进行质子化反应,但是 **70** 和 **71** 在添加三氟乙酸后发生了脱硼反应,并没有展示出预期的质子化反应. 此项研究融合了萘和硼氮杂芳烃两类特殊的芳烃,为今后探索具有独特性质和功能的新颖非苯型硼氮杂芳烃提供了崭新的思路.

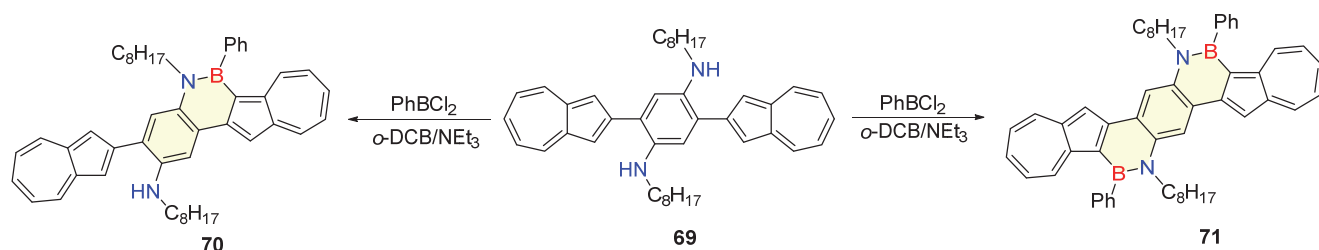
相对于小分子硼氮杂芳烃,聚合物硼氮杂芳烃的研究较少. 2021 年,张帆和薛白等^[66]在前期对小分子硼氮杂芳烃(**32a**~**32d**)研究的基础上,通过 Stille 交叉偶联形成单链共轭聚合物,然后在富电子芳环上进行氮导向亲电硼化反应合成了两种梯型共轭聚合物 **72** 和 **73**. **72** 和 **73** 表现出良好的成膜行为,而且具有高空气稳定性和热稳定性(图 12). 梯型共轭聚合物 **72** 和 **73** 具有 π 延伸形状持久的刚性骨架,使其能够有效地在低能量区域捕获光,并释放具有窄发射带的强荧光.



图式 11 四苯并硼氮杂并五苯
 Scheme 11 BN-doped tetrabenzopentacene



图式 12 硼氮杂并十一苯类芳烃
 Scheme 12 BN-embedded eleven-ring fused heteroaromatics



图式 13 萸稠合硼氮杂蒽
Scheme 13 Azulenyl-fused BN-anthracenes

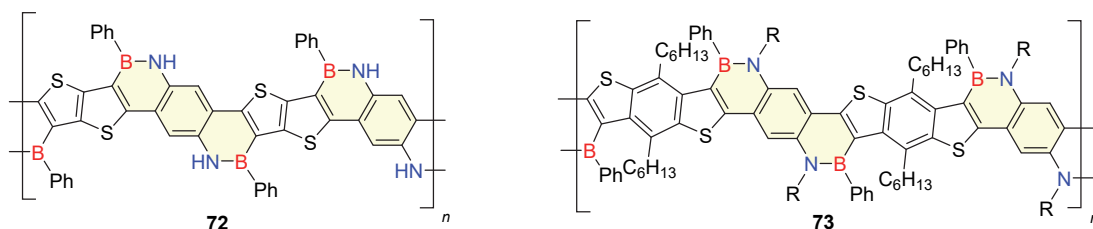


图 12 基于硼氮杂蒽的梯形共轭聚合物
Figure 12 Ladder-type conjugated polymers based on BN-anthracenes

2021 年, 段春晖课题组^[67]报道了以双硼氮杂蒽为中心的一种单体硼氮杂芳烃 **74** 和聚合物硼氮杂芳烃 **76**. 并将聚合物给体 **76** 用于制备高效的有机太阳能电池 (Scheme 14, a). 该聚合物 **76** 具有较高的三线态能级 $E(T_1)$ 和较小的单线态-三线态能级差 ΔE_{ST} , 可以有效降低单重态到三重态的能量损失. 基于化合物 **76** 的有机太阳能电池器件获得了高达 16.1% 的功率转换效率以及 0.88 V 的开路电压. 2022 年, 该课题组^[68]报道了一种新型基于硼氮杂芳烃的受体-给体-受体(A-D-A)型 π 共轭分子 **79**, 可用作有机太阳能电池中的电子受体材料 (Scheme 14, b). 新受体 **79** 可由硼氮杂芳烃 **77** 经两步反应合成. 研究表明 **79** 具有出色的共面性, 并且 ΔE_{ST} 低至 0.2 eV. 基于化合物 **79** 的有机太阳能电池器件获得了 8.3% 的效率, 再次表明硼氮杂芳烃在有机太阳能电池中具有很大的前景.

2.4 硼氮杂菲(三环)

菲是蒽的异构体, 也是一类典型的稠环芳烃. 与蒽不同的是, 菲具有角型结构. 基于硼氮单元嵌入位置的不同, 文献中已经报道了六种类型的硼氮杂菲(图 13). 硼氮杂菲的第一个异构体 **80a** 是由 Dewar 课题组^[69]于 1961 年合成. 国内外陆续有许多课题组对硼氮杂菲的合成和性质研究进行了探索. 1969 年, Williams 课题组^[70]用氨基苯硼烷的光环化反应制备了硼氮杂菲 **80a** 的衍生物. 2007 年, Peirs 课题组^[71]设计合成了硼氮内置的硼氮杂菲(**80b**), **80b** 具有亮蓝色荧光和较高的荧光量子产率. 2013 年, 王苏宁课题组^[72]发展了一种光致消除法合成硼氮杂菲 **80c**. Vaquero 和 García-García 等^[73]以 3-

丁烯-1-胺与 1-溴-2-乙烯苯为原料, 经过烯烃复分解和氧化脱氢等多步反应合成了异构体 **80d**, 并对其反应性能进行了研究. 2019 年, 刘旭光课题组^[74]以 1-乙基-2-萘胺和 2-乙烯基-1-萘胺为前体, 经过亲电硼化反应得到了硼氮杂菲 **80e** 和 **80f**. 2020 年, 刘旭光课题组^[75]通过氨基导向硼化反应成功合成了双硼氮杂菲 **80g**.

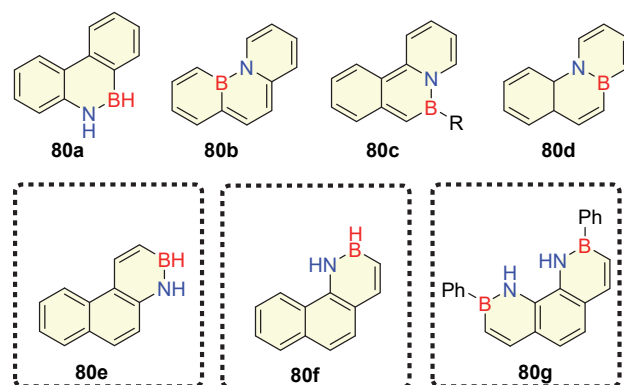
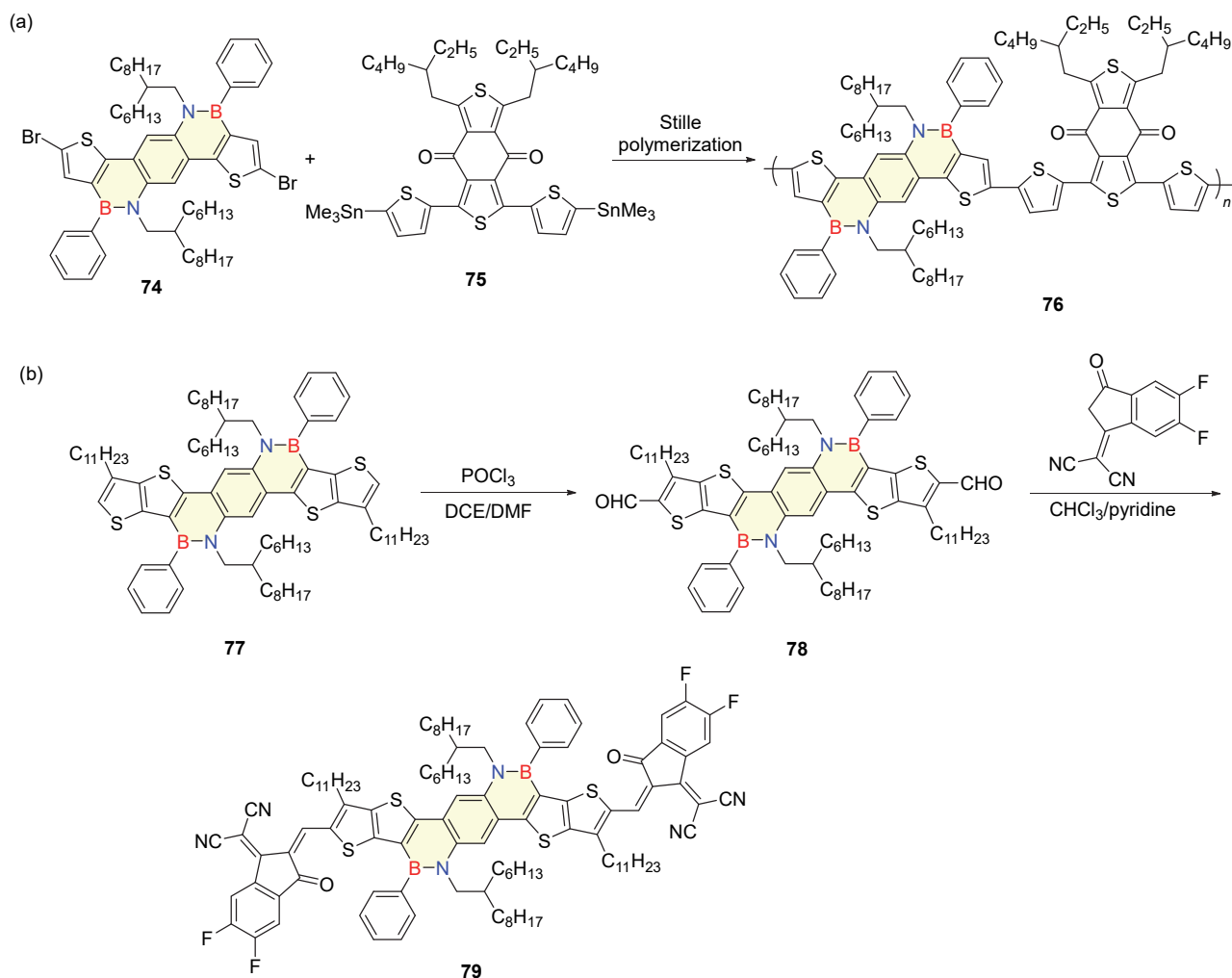


图 13 文献中报道的硼氮杂菲
Figure 13 BN-phenanthrenes reported in the literature

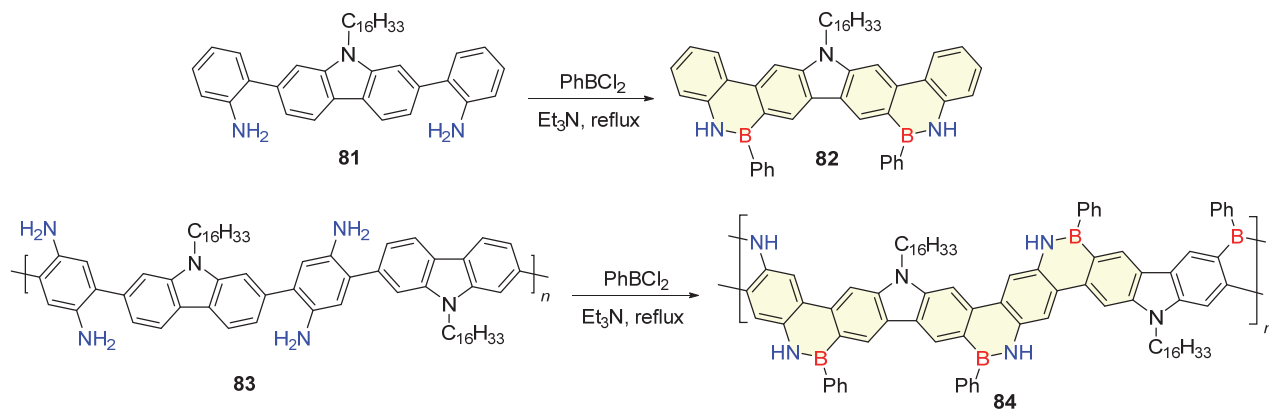
2.4.1 硼氮杂菲 **80a** 为母核的稠环芳烃

2018 年, 李韦伟和吴永刚等^[76]采用氨基导向的亲电硼化反应高产率地合成了梯型硼氮杂芳烃 **82** 及其聚合物 **84** (Scheme 15). 硼氮杂芳烃 **82** 和梯形共轭聚合物 **84** 在常用溶剂中表现出良好的溶解性, 在四氢呋喃中分别表现出强的蓝光和绿光发射. 梯形共轭聚合物 **84** 的数均分子量为 8.3×10^3 g/mol, 具有高的热稳定性. 这也是文献中为数不多的硼氮杂梯形共轭聚合物的报道.



图式 14 嵌有硼氮杂芳烃的聚合物及其在有机太阳能电池中的应用

Scheme 14 Polymer embedding BN-aromatics and their application in organic solar cells



图式 15 含有硼氮杂菲的梯形共轭聚合物

Scheme 15 Ladder-type conjugated polymers based on BN-phenanthrenes

2018 年, 何刚课题组^[77]报道了一种芳香性驱动的硼茚扩环反应, 合成了 9,10-氮杂硼菲单体 **85** 和 **86**, 双溴代单体 **86** 与芳基二硼酸酯或双三丁基锡试剂发生金属催化的偶联反应, 构筑了聚合物 **88** 和 **89** (Scheme 16).

为了进行对照研究, 他们也合成了双苯基取代的硼氮杂菲单体 **87**. 含有硼氮杂菲的单体小分子 **85** 和 **87** 和共轭聚合物 **88** 和 **89** 表现出良好的空气/水分稳定性和强荧光特性. 小分子 **85** 和 **87** 和共轭聚合物 **88** 和 **89** 的溶液可

以用来检测氟离子, 将氟离子添加到小分子 **85** 和 **87** 和共轭聚合物 **88** 和 **89** 中, 会导致荧光颜色分别从蓝色快速变化到绿色/黄色, 并伴随着荧光强度变化. 共轭聚合物 **88** 和 **89** 显示出比小分子 **85** 和 **87** 更好的比率传感性能. 采用溶液沉积法制备的基于小分子 **87** 和聚合物 **89** 的薄膜也显示出对氟离子的良好比率传感.

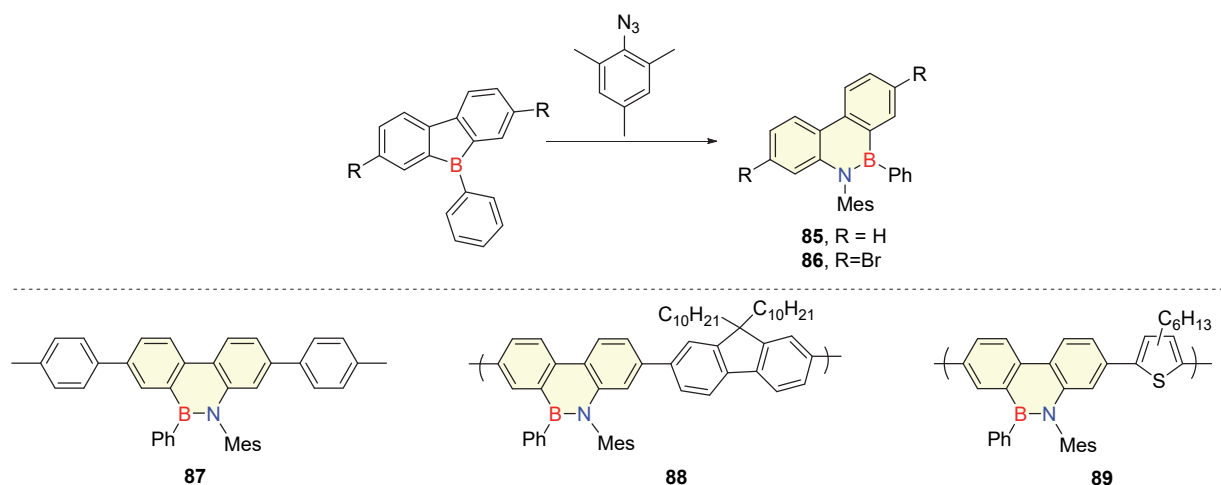
2021 年, 万立骏、侯士敏和王栋等^[27]通过扫描隧道显微镜断裂结 (STM-BJ) 技术, 结合量子输运计算研究了硼氮杂菲衍生物 (**91**)、其与 F^- 的配位络合物 (**91-F**) 及其 $C=C$ 类似物 (**90**) 的单分子电导. 研究表明硼氮杂菲衍生物 **91** 显示出比 $C=C$ 类似物 **90** 更好的单分子电导率 (Scheme 17). 此外, 进一步研究表明加入氟离子大大降低了硼氮杂菲 **91** 的电导率, **91-F** 的电导率是 **90** 的电导率的 1/4. 该研究表明在稠环芳烃骨架中引入硼氮单元是调节电子传输行为的有效方法, 也为今后设计化学传感器等单分子器件提供了一种新的思路.

2021 年, 何刚课题组^[78]使用 Suzuki-Miyaura 交叉偶联成功合成了一系列具有聚集诱导发光特性的含 9,10-氮杂硼菲的离子型芳烃 92^{2+} (Scheme 18). 92^{2+} 在聚集态和固态下显示出强烈的蓝绿色荧光, 具有高量

子产率 ($\phi=0.57$, $\lambda=15$ ns). 92^{2+} 的聚集诱导发光特性归因于在聚合态和固态下供电子硼氮杂菲 (BNP) 和受电子紫罗碱 (MV^{2+}) 部分之间的强扭曲的分子内电荷转移 (TICT) 机制. 此外, 研究表明在溶液中 92^{2+} 表现出电致变色行为, 在聚集态和薄膜状态下同时表现出电致变色和电致荧光变色行为, 其中聚集诱导发光现象可以通过氧化还原过程控制. 电致变色和电致荧光变色的可逆颜色变化是由于形成了不同的稳定氧化还原态: 双阳离子 (92^{2+})、自由基阳离子 ($92^{\cdot+}$) 和双自由基 ($92^{2\cdot}$). 该研究小组进一步将基于 92^{2+} 的电致变色和电致荧光变色特性应用到可逆数据加密和解密领域. 该研究工作不仅开发了一类新型的基于硼氮杂菲的聚集诱导发光基元, 而且为其在数据安全工具的应用奠定了基础. 同年, 他们也合成了一系列具有聚集诱导发光特性的硼氮杂苯并二噻吩分子以及其离子型芳烃, 也表现出电致变色和电致荧光变色行为^[79].

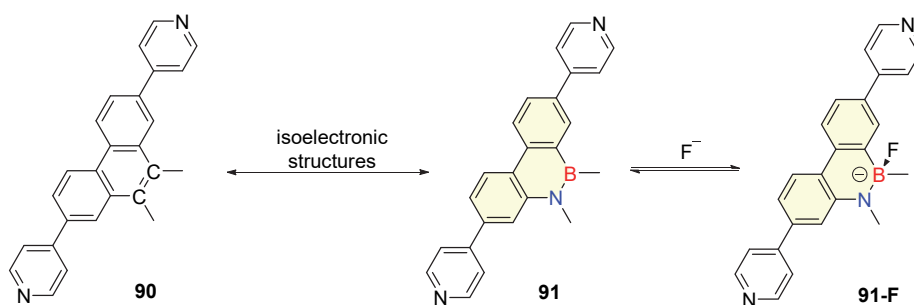
2.4.2 硼氮杂菲 **80e** 为母核的稠环芳烃

2019 年, 刘旭光课题组^[74]以 1-乙烯基-2-萘胺和 2-乙烯基-1-萘胺为前体, 经过亲电硼化反应等多步反应得到了硼氮异构体的母体结构 **80e** 和 **80f** (Scheme 19, a).



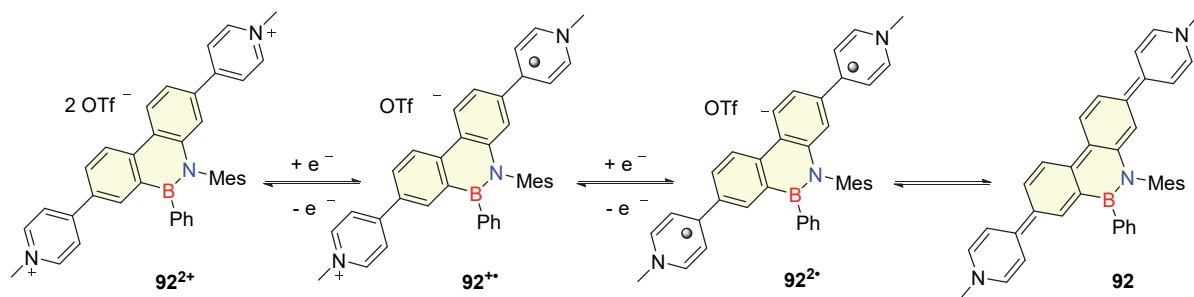
图式 16 基于硼氮掺杂菲的小分子和聚合物及其氟离子传感

Scheme 16 Small molecules and polymers based on BN-phenanthrenes and their fluorine ion sensor



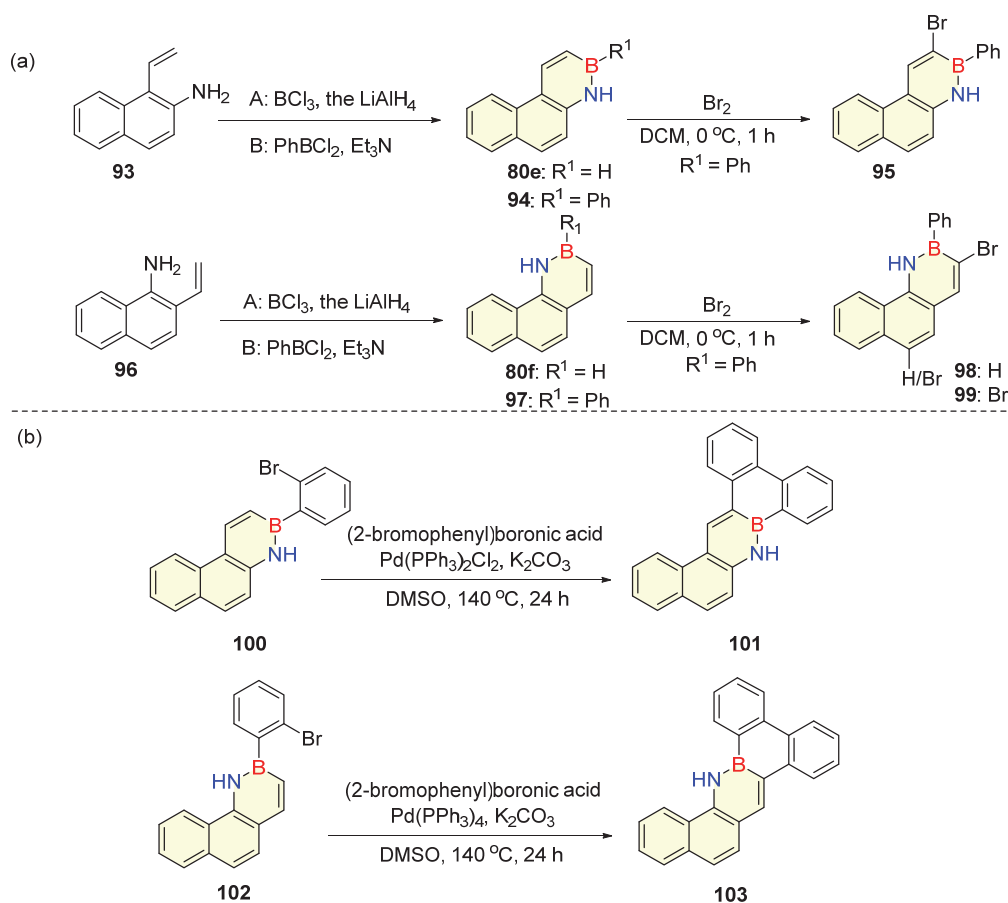
图式 17 基于硼氮掺杂菲的单分子电导研究

Scheme 17 Studies of single molecule conductivity properties of BN-phenanthrene



图式 18 基于硼氮杂菲的阳离子型芳烃及其氧化还原研究

Scheme 18 Cationic PAHs based on BN-phenanthrenes and their redox properties



图式 19 硼氮杂菲(80e 和 80f)及其衍生物

Scheme 19 BN-phenanthrenes (80e and 80f) and their derivatives

研究表明两种硼氮杂菲在溶液中都具有强烈的荧光发射, **80e** 和 **80f** 的吸收和发射光谱也不相同, 表明硼氮单元的嵌入位置对硼氮杂芳烃的光物理性质有很大影响. 进一步研究表明两个系列的硼氮杂菲 **94** 和 **97** 的亲电溴代反应的区域选择性截然不同. **94** 可以选择性地发生溴代反应得到单溴代硼氮杂芳烃 **95**, **97** 可以发生单溴代反应或是双溴代反应分别得到溴代硼氮杂芳烃 **98** 和 **99**. 所有的溴代硼氮杂芳烃可以更进一步通过过渡金属催化的交叉偶联反应进行衍生化.

在此基础上, 2022 年, 刘旭光课题组^[80]以硼氮杂菲

100 和 **102** 为关键前体. 采用一锅法构建了两个碳碳单键, 得到了两种硼氮掺杂的三苯并蒽 **101** 和 **103** (Scheme 19, b). 光物理性质研究表明, 硼氮掺杂的三苯并蒽 **101** 和 **103** 的吸收发射光谱相比全碳三苯并蒽有明显的红移, 在二氯甲烷中的绝对荧光量子产率也比全碳三苯并蒽高. 作者还将此类材料作为发光层, 制备了有机发光二极管, 初步结果表明基于 **101** 和 **103** 的 OLED 器件均表现深蓝光发射.

2018 年, 周刚课题组^[81]设计并成功合成了一系列基于硼氮杂菲的酰亚胺类芳烃 **104**~**107** (图 14). 由于

酰亚胺作为一个典型的吸电子基团,他们在硼氮稠合酰亚胺的3位或4位引入给电子的三芳基胺(TPA)基团,构筑了典型给-受电子体系 **104~107**,并系统地研究了它们的电荷转移特性.研究表明TPA基团连接到萘酰亚胺的4位时(**106**)比连接到3位时(**105**)的电荷转移相互作用强.由于硼原子的Lewis酸性,化合物**104~107**在与氟离子配位后,所形成的氟离子配位分子的电荷转移作用明显增强.该研究结果对缺电子型硼氮杂芳烃的构建与性质研究具有借鉴作用.

2022年,高希柯和杨笑迪等^[82]设计合成了硼氮杂萘基螺烯分子(**108a**、**108b**)和全碳萘基螺烯分子(**110**),关键合成步骤分别为亲电硼化反应和铂催化的炔烃环化反应(Scheme 20).研究表明嵌入硼氮单元可以有效调控萘基螺烯分子的电子结构,硼氮杂萘基螺烯**108a**的HOMO-LUMO能隙比相应的全碳萘基螺烯**106**的HOMO-LUMO能隙宽.单晶结构表明**108a**具有典型的螺旋几何构型,晶体中存在*P*和*M*两种对映异构体.质子化研究表明,大位阻Mes基的保护使**108b**在三氟乙酸作用下发生和**110**相似的可逆质子化,而**108a**在三氟乙酸作用下发生脱硼化反应.氟离子响应实验表明,

108a可以进一步和氟离子进行配位,从而改变电子结构,而**108b**对氟离子没有明显的选择性响应.该研究工作丰富了硼氮杂螺烯及全碳螺烯的种类,为萘基硼氮杂螺烯的合成及性质研究提供了有益的参考.

2.4.3 硼氮杂菲**80g**为母核的稠环芳烃

2020年,张磊和刘旭光等^[75]通过氮原子导向亲电硼化反应成功合成了两种双硼氮杂菲**80g-Ph**和**112**(Scheme 21, a).作者通过实验和计算研究量化了双硼氮杂菲的各个子环的芳香性.研究表明双硼氮杂菲**112**可通过逐步溴化反应得到一系列溴代物(**112-1Br**、**112-2Br**、**112-3Br**和**112-4Br**).初步结果表明,单溴和二溴双硼氮杂菲(**112-1Br**和**112-2Br**)可以通过交叉偶联反应进一步进行衍生化,从而进一步调节这些双硼氮杂菲的光物理性质.2018年,刘旭光课题组^[83]通过氮原子导向的亲电硼化反应合成了一系列芳基稠合的双硼氮杂菲(**114a~114e**)(Scheme 21, b).光物理性质研究表明,可以通过修饰与中心双硼氮杂菲稠合的芳基部分来微调**114a~114e**的光物理性质.此外,研究表明**114a~114e**对氟离子的响应性取决于两边稠合的芳基的取向.例如,**114a**和**114d**分别为噻吩稠合的双硼氮杂菲,仅仅

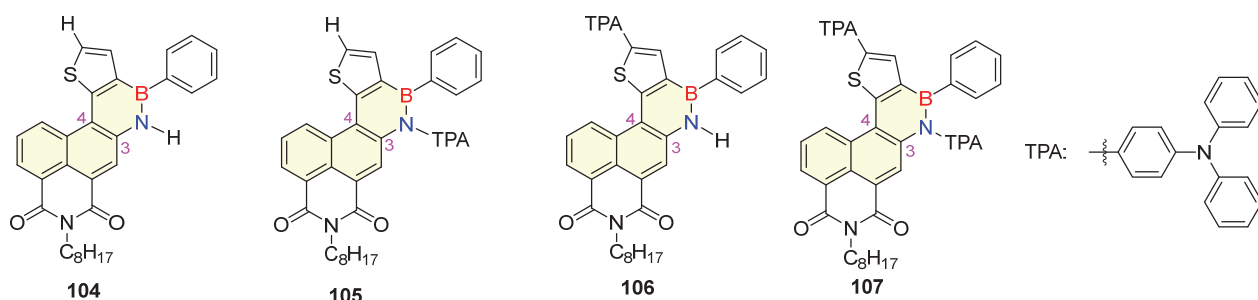
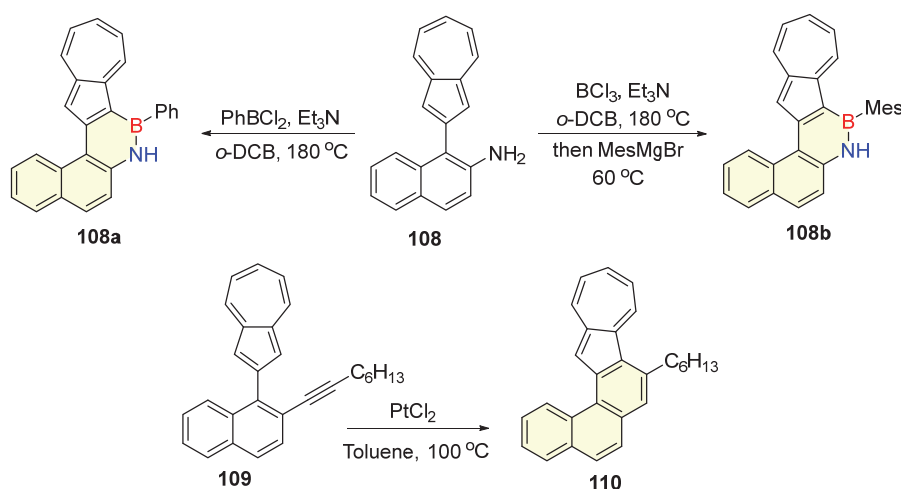
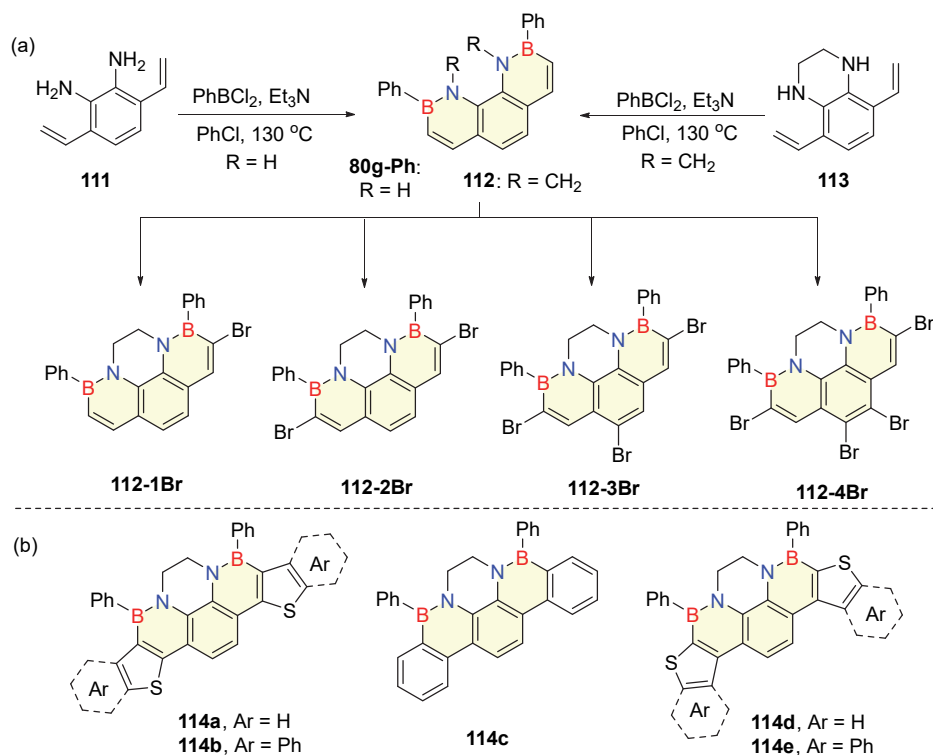


图 14 基于硼氮杂菲的酰亚胺
Figure 14 Imide based on BN-phenanthrenes



图式 20 嵌有硼氮杂菲的萘基螺烯
Scheme 20 Azulene-based helicenes embedding with BN-phenanthrene



图式 21 双硼氮杂菲的合成及其性质研究

Scheme 21 Synthesis of bis-BN-phenanthrenes and their properties

是稠合的取向不同, 但是对氟离子响应截然不同. 研究表明在 **114a** 的二氯甲烷溶液中加入氟离子后, 初始发射峰被抑制的同时在 525 nm 处产生了一个新的发射峰; 在 **114d** 的二氯甲烷溶液中加入氟离子后, 并没有观察到新的发射峰出现.

2018 年, 陈于蓝课题组^[84]开发了三个双硼氮杂菲为母核的硼氮杂稠环芳烃(**114d**, **114f** 和 **114g**), 研究了他们的力致变色和氟离子响应特性(图 15). 研究表明, 三个硼氮杂芳烃(**114d**, **114f** 和 **114g**)在固体状态下均具有良好的发光特性. 有趣的是, 当对 D-A-D 型硼氮杂芳烃 **114f** 和 **114g** 的粉末施加外力进行研磨时, 它们的荧光发射峰发生明显的蓝移, 并伴随着荧光效率增强, 而硼氮杂芳烃 **114d** 不具有力致变色性质. 这种独特的力致变色特性受分子间(π - π 相互作用调节的分子内堆积)和分子内(电荷转移效应)两种作用力的影响. 此外, 在溶液中, **114d**, **114f** 和 **114g** 对氟离子表现出较好的响应行为. 该研究工作将硼氮杂芳烃的特征与压力传感和离子检测相结合, 为今后发展多功能共轭材料提供了一个有效的设计思路.

2.5 硼氮杂并四苯(四环)

嵌有硼氮单元的四环芳烃可以分为如下几种: 硼氮杂三亚苯(**115a**)、硼氮杂蒽(**115b**)和硼氮杂苯并[a]蒽(**115c**~**115e**)、硼氮杂[4]螺烯(**115g**, **115h**)以及硼氮杂茚

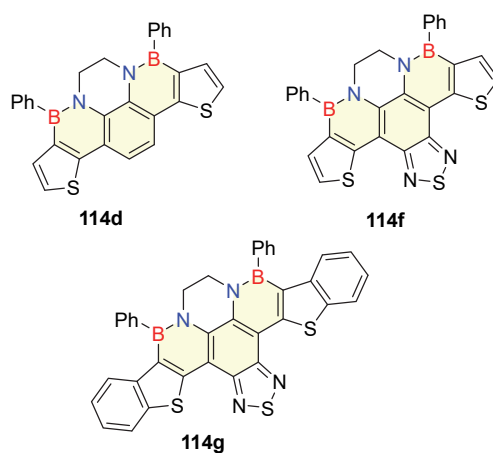


图 15 硼氮杂菲的机械力致荧光变色研究

Figure 15 PAHs embedded BN-phenanthrenes featuring mechanochromic luminescence

(**115k**~**115m**)类芳烃(图 16). 1960 年, Dewar 课题组^[56]利用 2,6-二氨基-1-苯基苯与二氯苯硼烷首次合成了双硼氮杂茚 **115k**. 1963 年, Dewar 和 Poesche 等^[85]又通过氨基导向的亲电硼化反应合成了硼氮杂苯并[a]蒽(**115c**, **115d**)的衍生物. 1964 年, Dewar 课题组^[86]又成功合成了硼氮杂三亚苯 **115a** 和硼氮杂蒽 **115b** 的衍生物以及单硼氮杂茚 **115l**. 2007 年, Piers 课题组^[87]采用多步反应合成了硼氮键“内置”茚(**115m**)及其衍生物. 2016 年, 崔春明课题组^[88a]采用过渡金属催化的硼氮杂茚与炔烃的环

化反应, 成功合成了硼氮杂苯并[a]蒽 **115e** 及其系列衍生物. 2017 年, Liu 课题组^[89]首次合成了单硼氮掺杂的并四苯. 2020 年, 张磊和刘旭光等^[90]设计合成了两组硼氮键位置异构的硼氮杂[4]螺烯分子(**115g** 和 **115h**).

2.5.1 硼氮杂苯并[a]蒽 **115e** 为母核的稠环芳烃

2016 年, 崔春明课题组^[88a]采用过渡金属催化硼氮杂萘与炔烃的环化反应, 成功合成了一系列硼氮杂苯并[a]蒽 **115e** 及其衍生物. 他们分别尝试了以溴代硼氮杂芳烃 **116** 与 **117** 作为反应的底物, 研究发现用化合物 **116** 作底物会得到较高产率(Scheme 22). 该反应的普适性非常好, 多种溴代硼氮杂萘与 1,2-二芳基乙炔反应可以得到一系列硼氮杂苯并[a]蒽. 通过紫外-可见光谱和荧光光谱、电化学循环伏安法, 结合 DFT 计算, 该课题组详细研究了此类新型硼氮杂苯并[a]蒽的电子结构和光物理性质. 研究表明, 相对于全碳苯并[a]蒽, 硼氮杂苯并[a]蒽具有更窄的 HOMO-LUMO 能级, 理论计算也表明硼氮杂苯并[a]蒽具有红移的最大吸收波长.

在上述研究的基础上, 2019 年, 崔春明、曹达鹏和黄华南等^[26]通过亲电溴化和过渡金属催化的交叉偶联

反应, 对硼氮杂苯并[a]蒽 **115e** 骨架进行功能化, 合成了一系列硼氮杂苯并[a]蒽的单体(**121a**)、二聚物(**121b**)和三聚物(**121c**) (Scheme 23), 实现了其发光性能的有效调控^[26], 并成功将 **121b** 应用于指纹检测. 研究发现在不同的基质上均可以进行高清成像, 指纹的纹路和细节特征信息非常清晰, 指纹检测的灵敏度和分辨率均显著提高, 且操作简单, 无需特殊处理, 30 s 内即可高清成像. 该研究工作表明, 基于硼氮杂苯并[a]蒽的光致发光材料可应用于指纹检测, 灵敏度较高, 可有效消除背景干扰, 为指纹成像技术开发提供了新的思路.

2020 年, 曹达鹏和黄华南等^[88b]通过将硼氮单元引入 π 共轭体系, 实现了一种新的机械力致变色发光材料(**123**)的构筑(Scheme 24, a). 通过与其类似物对比研究, 发现硼氮单元的引入可以有效地调节分子间相互作用力及堆积模式, 进而实现其发光性能的调控. 机理研究表明研磨前后分子堆积方式的破坏及有效系间穿越通道的改变是赋予分子力致变色发光性能的主要原因, 为机械力致变色发光分子的构筑提供了一定的理论依据. 研究证明该材料可以制成书写墨水, 而且具有优良的可

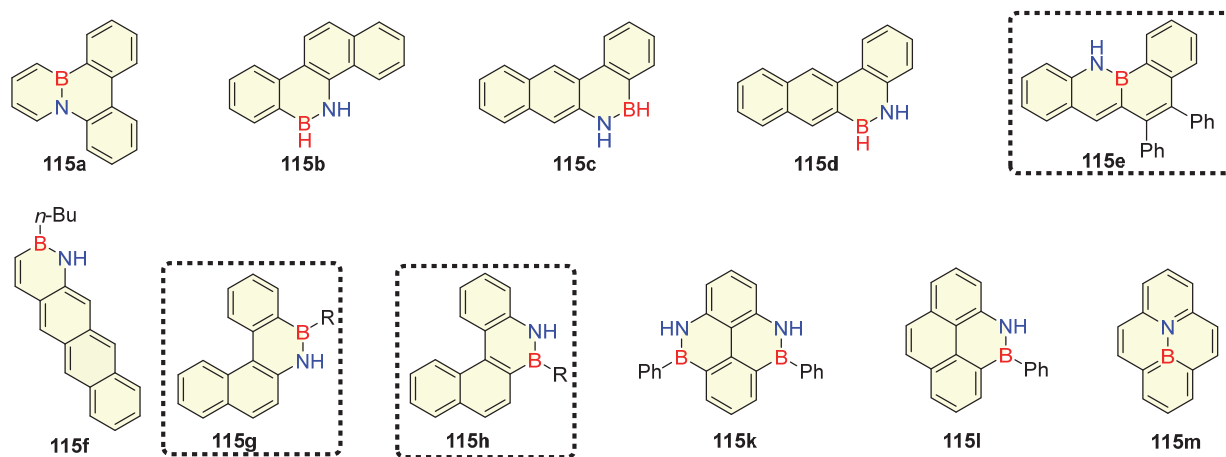
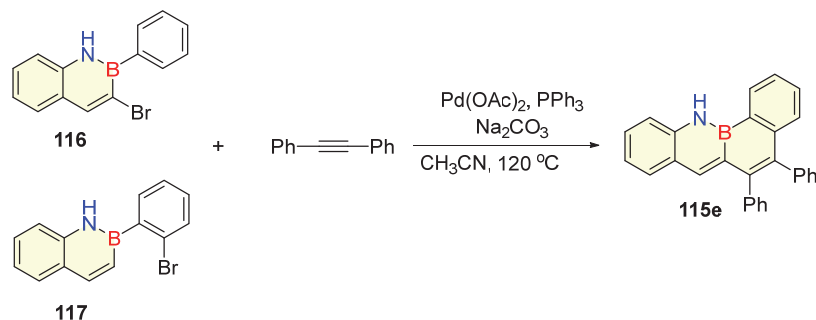
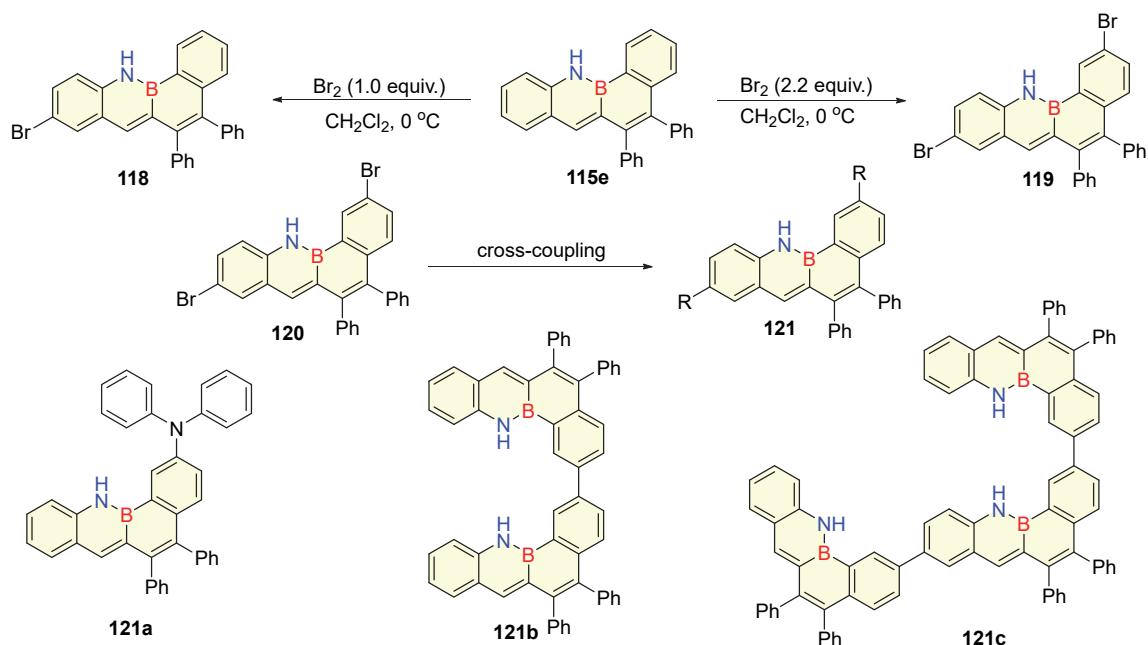


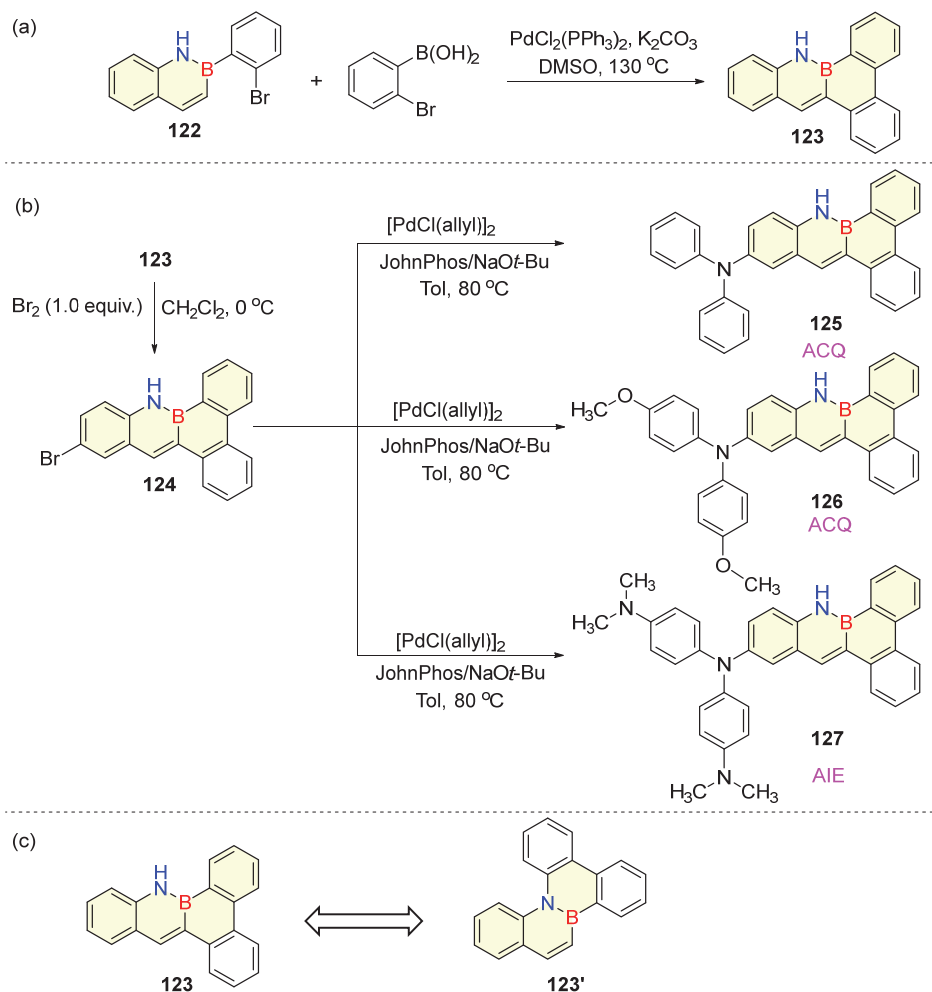
图 16 硼氮杂四环芳烃
Figure 16 Tetracyclic BN-PAHs



图式 22 过渡金属催化的炔环化反应构筑硼氮杂苯并[a]蒽
Scheme 22 Construction of BN-doped tetraphene by transition metal catalyzed alkyne cyclization

图式 23 硼氮杂苯并[*a*]蒽的衍生化及其指纹识别研究

Scheme 23 Derivatization of BN-tetraphene and fingerprint imaging studies

图式 24 硼氮杂苯并[*a*]蒽的衍生物的机械力致变色发光和生物成像应用研究

Scheme 24 Mechanochromic luminescence and bioimaging applications of BN-tetraphene derivatives

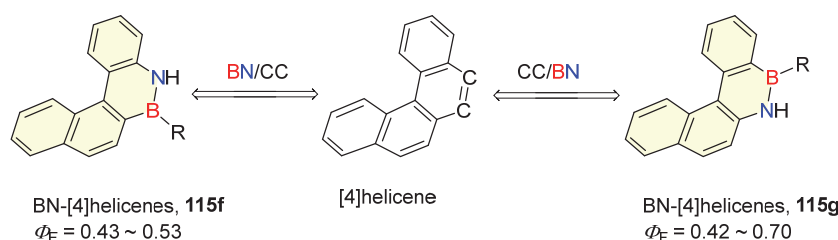
逆书写特性. 此项研究不仅丰富了机械力致变色荧光材料的种类, 而且为开发具有力致变色荧光材料提供了新的思路. 2022 年, 唐本忠、曹小华、徐寒、王建国和黄华南等^[91]以硼氮杂芳烃 **123** 为关键前体, 通过金属催化的偶联反应合成了三种新型硼氮杂芳烃(**125**~**127**), 并系统地研究了它们的发光特性(Scheme 24, b). 研究表明, 硼氮杂芳烃 **125** 和 **126** 表现出典型的聚集荧光淬灭(ACQ)效应, 而 **127** 则表现出聚集诱导发光(AIE)效应. 此项研究表明, 在同一硼氮杂芳烃骨架上, 仅通过取代基的细微调控就能实现母体骨架发光性质从 ACQ 到 AIE 的精准调控. 机理研究表明, 分子堆积方式和作用力不同是导致这两类分子具有不同发光行为的主要因素. 进一步研究表明 **125** 和 **127** 可专一识别定位人体乳腺癌中的亚细胞器脂滴, 对其他细胞器无任何识别作用, 有望在癌症的诊断和治疗等领域得到更进一步的应用. 2022 年, 该研究团队^[92]又将 **123** 及其异构体 **123'** 应用到爆炸物检测领域(Scheme 24, c).

2.5.2 硼氮杂[4]螺烯(**115f**、**115g**)为核心的稠环芳烃

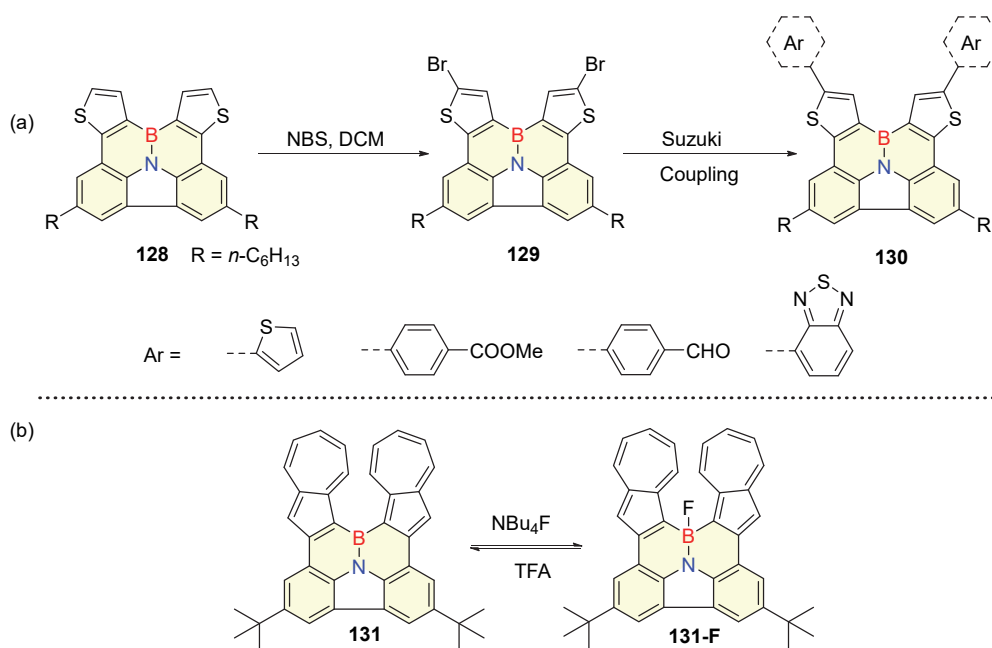
2020 年, 张磊和刘旭光等^[89]报道了两个系列非平面的硼氮杂[4]螺烯分子的合成和性质研究(Scheme 25). 通过 Suzuki 偶联、亲电芳香硼化及亲核取代反应, 简洁地合成了硼氮杂[4]螺烯(**115f** 和 **115g**), 单晶结构表明硼氮杂[4]螺烯具有螺烯的特征螺旋结构. 结合理论计算对硼氮杂[4]螺烯的芳香性进行了定性定量分析, 发现硼氮杂[4]螺烯的硼氮子环具有弱的芳香性, 硼氮键的不同取向对于芳香性的影响不大. 两个系列的硼氮杂[4]螺烯相对于全碳螺烯, 表现出了较高的荧光量子产率.

2.5.3 硼氮内置[4]螺烯为核心的硼氮杂稠环芳烃

2015 年, 裴坚、王婕妤课题组^[93]设计并合成了噻吩稠合硼氮杂稠环芳烃 **128**, 研究表明 **128** 表现出优异的稳定性和热稳定性(Scheme 26, a). 此外, 通过亲电溴化反应、钯催化的交叉偶联反应和 Knoevenagel 缩合反应等多步反应实现了 **128** 的衍生化, 得到了一系列的衍生物 **130**, 并对这些衍生物的性质进行了详细的研究. 2021 年, 裴



图式 25 硼氮杂[4]螺烯
Scheme 25 BN-[4]helicenes



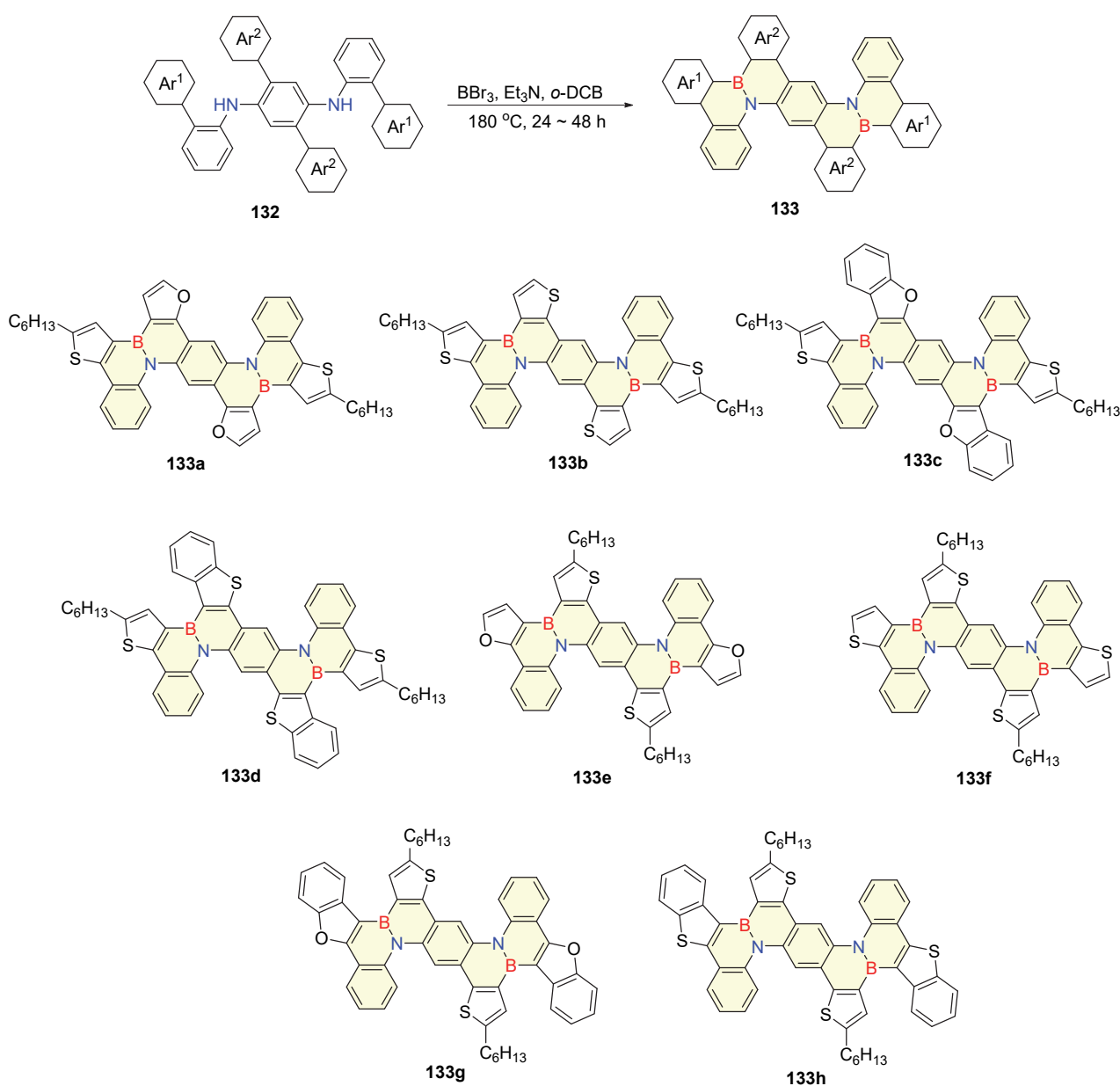
图式 26 噻吩/萘基稠合硼氮杂芳烃
Scheme 26 Thieno/azulenyl-fused BN-PAHs

坚、王婕妤课题组^[94]通过三步反应合成了萸稠合的硼氮杂芳烃 **131** (Scheme 26, b), 系统研究了 **131** 的电子结构、光电物理性质以及电荷传输性能. 研究表明, **131** 可以选择性识别氟离子. 质子化反应研究表明, **131** 加入三氟乙酸后发生脱硼反应, 进而发生萸基的质子化反应. 上述 **131** 对氟离子和质子的响应, 均会产生溶液的颜色变化, 表明 **131** 有望作为一种传感材料.

2019 年, 周刚课题组^[95]设计合成了一系列呋喃/噻吩稠合的硼氮杂螺烯类芳烃 **133** (Scheme 27). 他们详细地研究了这些硼氮杂芳烃的电子结构、光物理性质以及不同的稠合方式对芳烃性质的影响. 进一步研究表明, 所有合成的硼氮杂芳烃对氟离子都可以进行可逆的选

择性响应.

在前述研究的基础上, 2020 年, 周刚课题组通过亲电硼化反应合成了噻吩稠合的嵌有多个硼氮单元的低聚物(**134** 和 **135**)(图 17), 这也是为数不多的含有多个硼氮单元的稠环芳烃的报道^[95]. 通过 X 射线晶体学、光谱学和循环伏安法研究了它们的电子结构、光电物理性质和路易斯酸性. 核独立化学位移等理论计算表明, **134** 和 **135** 中的硼氮杂苯基单元的芳香性比全碳化合物的要弱. 氧化反应研究表明, **134** 和 **135** 中的噻吩更容易被氧化, 理论计算也证实了这一点. 此外, 氧化后的稠环芳烃的发射光谱具有更加明显的溶致变色效应.



图式 27 硼氮杂螺烯类芳烃
Scheme 27 BN-doped larger size helicenes

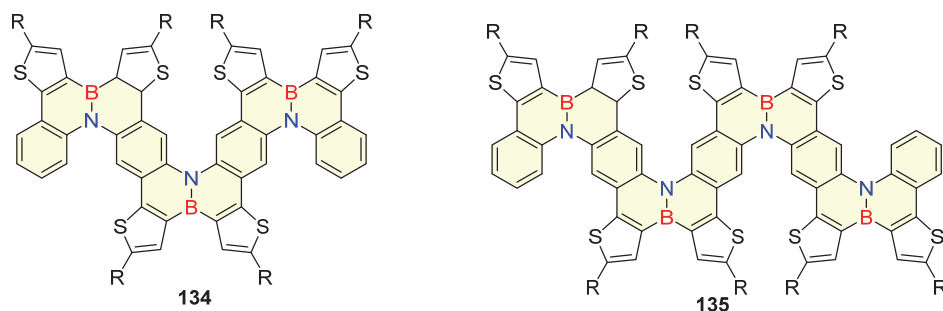
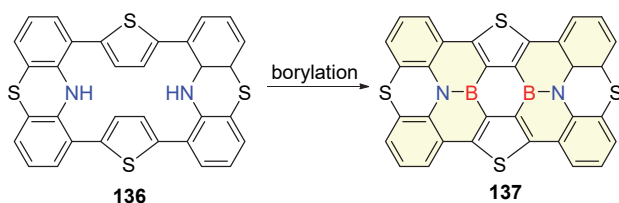


图 17 嵌有硼氮单元的低聚物
Figure 17 Oligomers with multiple BN units

具有富勒烯碎片结构的分子碗对张力分子合成方法的发展及分子芳香性等基本性质的研究具有重要的科学意义. 2022 年, 张刚课题组^[97]发展了一种从外向内的合成策略, 以含噻吩和吩噻嗪的大环化合物为前体, 最后通过亲电硼化反应把大环中心关上, 得到具有富勒烯 C_{112} 碎片结构、碗深为 0.093 nm 的杂分子碗 **137** (Scheme 28). 与其全碳同系物相比, 杂原子的存在对碗到碗的反转过程没有影响, 但可以改变分子碗的电子结构和芳香性. 富电子的硫和氮原子可以提高所获得的杂分子碗的电子云密度, 从而产生多种氧化态, 并与缺电子富勒烯 C_{60} 发生强烈的主客体相互作用. 此项研究为构建分子中心被杂原子修饰的分子碗提供了新的思路.



图式 28 硼氮杂分子碗
Scheme 28 Bowl shaped BN-PAHs

2.6 硼氮杂五环及多环(五环以上)芳烃

2.6.1 硼氮杂花类稠环芳烃

由于更接近于明星分子石墨烯, 大尺寸稠环芳烃可以作为研究芳香烃与石墨烯之间的一个桥梁, 因此大尺寸的稠环芳烃一直是化学和材料领域研究的热点. 将硼氮单元嵌入大尺寸的共轭体系当中一直是化学家和材料学家努力的方向. 在过去的近十年, 我国科学家在硼氮杂大尺寸稠环芳烃领域做出了突出的贡献.

2021 年, 裴坚、王婕妤课题组^[98]以硼氮内置萘 **26f** 为基础单元, 通过简洁的两到三步反应构筑了三种具有不同取向的双硼氮杂花(**138a**~**138c**). 通过与全碳花的对比, 系统地研究了不同的硼氮键取向对分子的电子结构、(反)芳香性、晶体堆积和光物理性质的影响(图 18). 研究表明, 硼氮杂花保持了平面的构型和芳香性. 分子

间的硼氮偶极-偶极相互作用缩短了 π - π 堆积距离, **138a**、**138b** 和 **138c** 具有三种不同的晶体堆积排列结构. 同时硼氮杂花的静电势分布与全碳花也不同, 理论计算表明, 硼氮杂花的硼原子端的静电势更负, 而氮原子端的静电势更正, 对分子间的非共价相互作用具有一定的调节作用. 光物理研究表明, 硼氮杂花具有与全碳花不同的吸收光谱和荧光光谱. 该项研究工作表明可以用现有的小尺寸硼氮杂芳烃(如硼氮杂萘)作为反应砌块, 通过合理的反应设计, 构筑更大尺寸的硼氮杂芳烃.

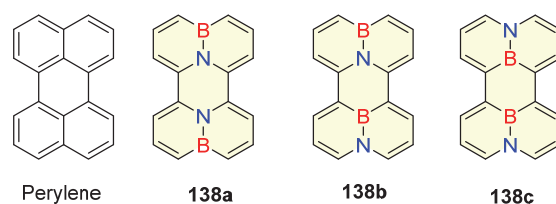
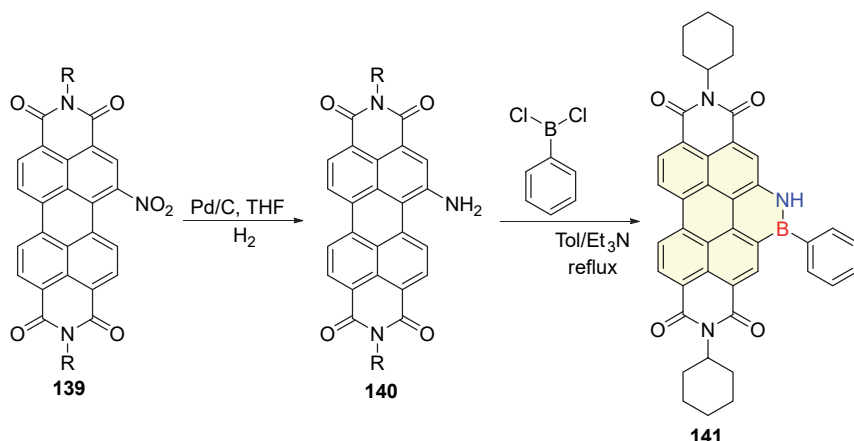


图 18 硼氮杂花
Figure 18 BN-doped perylenes

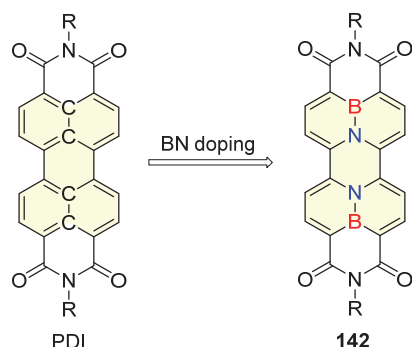
2015 年, 张其春和孙小卫等^[99]通过一个简洁的分子内亲电硼化反应, 成功合成了一种基于花酞二亚胺的硼氮杂芳烃 **141** (Scheme 29), 这也是文献中报道的首例缺电子的硼氮杂芳烃. 研究表明, **141** 可以作为一种高灵敏度和高选择性的阴离子传感器, 在所尝试的 12 种阴离子的氯仿溶液, 只有氟离子有明显的响应, 检测限可低至 $1.5 \mu\text{mol/L}$. 此外, **141** 也被用作 OLED 器件中的发光层, 进行了初步的器件性能研究.

在前期硼氮杂花的研究基础上, 2022 年, 裴坚、王婕妤课题组^[100]通过将传统花二酞亚胺(PDI)骨架的 $C=C$ 替换为 $B-N$ 单元, 合成了含有硼氮共价键的单极性 n 型花二酞亚胺衍生物 **142** (Scheme 30). 所合成的硼氮杂花二酞亚胺的结构已通过核磁共振光谱、高分辨质谱和 X 射线晶体学的详细表征得到充分证实. 研究表明, 硼氮单元的引入显著改变了花二酞亚胺的光物理和电子结构特性. 与全碳花二酞亚胺(PDI)相比, **142** 的吸收光谱和荧光光谱发生显著的蓝移, 且 HOMO 能级变得更低, 同时荧光量子产率有所下降. 并且基于 **142** 的单晶



图式 29 基于酞亚胺的硼氮杂芳烃
Scheme 29 Perylene imide based BN-PAHs

场效应晶体管器件表现出 n 型电荷传输性质, 具有 $0.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电荷迁移率. 该项研究结果表明, **142** 作为一类新型的 n 型半导体分子在高性能电子学器件中具有重要的应用潜力. 此外, 通过后期功能化反应, **142** 有望用来构筑一系列 n 型硼氮杂芳烃小分子以及聚合物材料.



图式 30 硼氮杂酞二酰亚胺
Scheme 30 BN-doped perylene diimides

2.6.2 硼氮杂晕苯类稠环芳烃

晕苯(Coronene)也被称为“超级苯”, 被认为是最小的石墨烯型分子, 其周边呈锯齿形. 晕苯是一种典型的具有 D_{6h} 对称性的稠环芳烃, 是一种重要的有机光电材料基元.

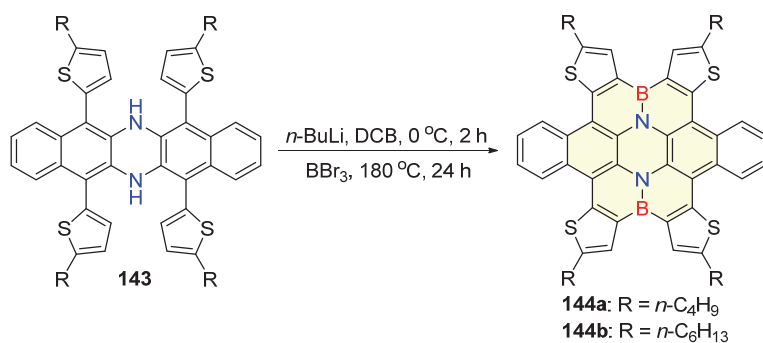
2014 年, 裴坚、王婕妤课题组^[101]从氮杂并五苯出发, 经过三步反应, 构筑了具有 13 个并环、两个硼氮单元的硼氮杂晕苯(**144a** 和 **144b**), 这是文献中报道的较大尺寸的代表性硼氮杂芳烃之一(Scheme 31). 单晶结构表明, **144b** 分子具有弯曲的 π 表面, 并且可以观察到两种不同的构象: 一种是马鞍形(A 构型), 另一种构型 B 中, 硼氮杂晕苯母核周围的六个芳环呈现上下交替的排列. 构型 A 与构型 B 在晶体中的比例为 2:1, 两种构型

自组装构成三明治堆积结构. 此外, **144a** 和 **144b** 表现出一定的电荷传输特性及光导特性, 表明硼氮杂晕苯类分子在光电材料中有广阔的应用前景. 此外, 考虑到氮杂并苯体系的丰富性, **144a** 和 **144b** 的合成方法也有一定的普适性, 为合成更多嵌有硼氮单元的更大的硼氮杂芳烃带来了新的可能性. 2016 年, 裴坚和王坚等^[21]将硼氮杂晕苯类芳烃 **144b** 用于溶液处理的有机太阳能电池中, 基于 **144b** 的有机太阳能电池器件显示出 3.15% 的功率转换效率, 这也是硼氮杂芳烃首次应用到有机太阳能电池中.

2015 年, 裴坚、王婕妤和曹晓宇等^[102]合成了嵌有三个硼氮单元的晕苯 **146** (Scheme 32). 理论计算表明, **146** 显示出比全碳类似物 **147** 大 0.32 eV 的 HOMO-LUMO 的带隙. 研究结果表明, 硼氮掺杂可以有效打开稠环芳烃的带隙, 这也为今后打开石墨烯分子的带隙提供一定的理论基础.

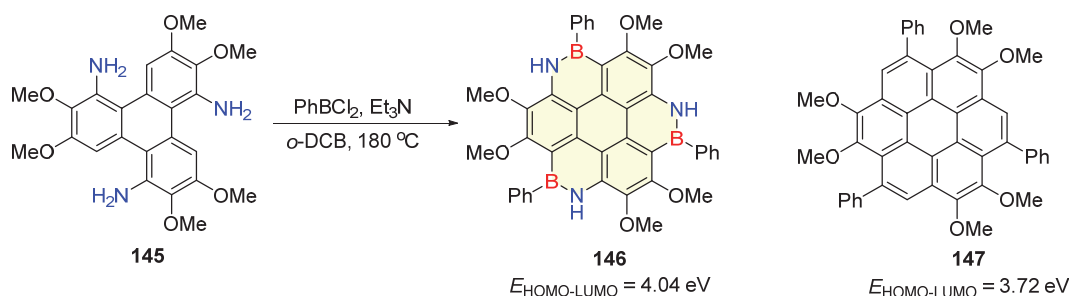
同样在 2015 年, 张其春课题组^[103]采用类似的亲电硼化反应合成了相同的硼氮杂晕苯类分子 **146** (Scheme 33). 研究表明, 化合物 **146** 在水中不是很稳定, **146** 中三个硼原子上的苯基可以与溶液中的微量水发生水解反应, 形成硼原子上为羟基的芳烃 **148** 和 **150**, 但是并没有观测到化合物 **149** 的生成. **148** 和 **150** 的结构最终由单晶 X 射线衍射确定, **148** 和 **150** 的光物理性质和固态堆积结构也与 **146** 有非常大的不同.

2022 年, 王青和戴高乐等^[104]以氮环杂花为基础结构单元, 在其氮原子的对侧海湾区引入一组硼氮单元, 得到一种新型的硼氮杂芳烃 **152** (Scheme 34). 所得分子 **152** 与相应的晕苯衍生物互为等电子体. 由于其含有五元吡咯环, **152** 在固态呈现弯曲结构. 实验结果结合理论计算表明, **152** 具有全局芳香性、高荧光量子产率、双重荧光发射和可逆的 Lewis 酸响应等特征. 该项研究工作丰富了硼氮芳烃和晕苯类芳烃的种类.



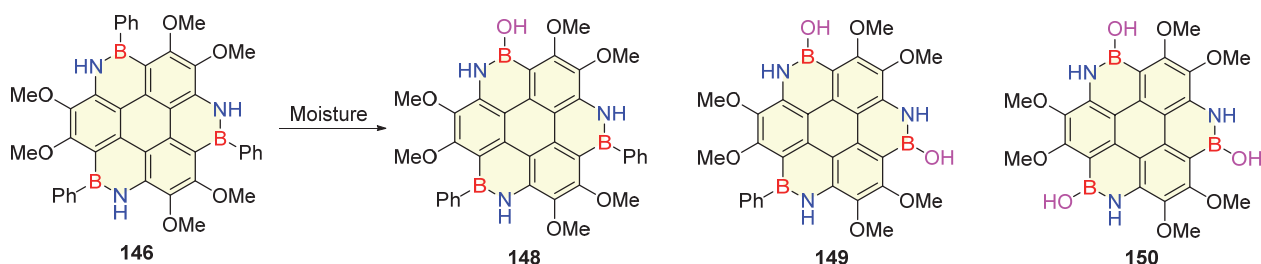
图式 31 硼氮杂晕苯

Scheme 31 BN-doped coronene derivatives



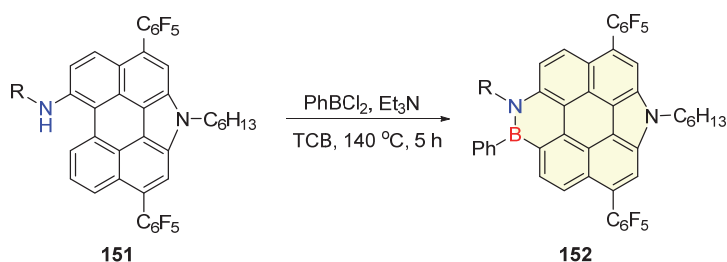
图式 32 嵌有三个硼氮单元的硼氮杂晕苯

Scheme 32 BN-doped coronene bearing three BN units



图式 33 硼氮杂晕苯的水解反应

Scheme 33 Hydrolysis reaction of BN-doped coronene



图式 34 硼氮杂类晕苯芳烃

Scheme 34 BN-doped coronene-like PAHs

2022 年, 于晓强和刘志强等^[105]发展了一种高效的一锅法, 成功合成了硼氮杂苯并花 **154** 和硼氮杂晕苯 **156**, 并对它们进行了单晶表征(Scheme 35). 实验光谱和 DFT 理论计算表明, 硼氮掺杂可以有效增强芳烃的

吸收峰和发射峰强度, 尤其是 **156** 的荧光量子产率(0.56)是全碳晕苯(0.03)的近 20 倍.

2.7 硼氮杂稠环戊烯稠环芳烃(CP-PAHs)

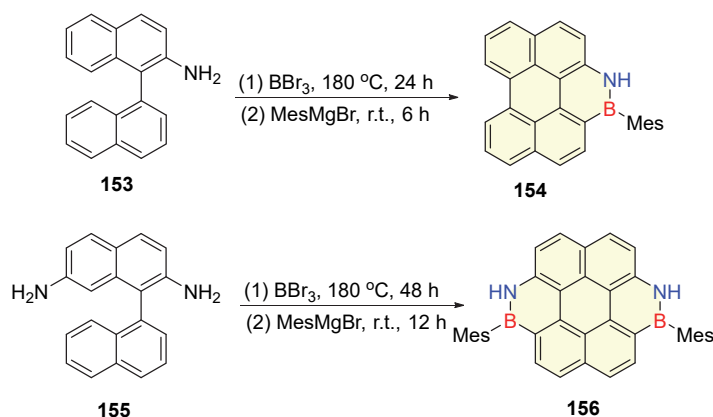
稠环芳烃家族中除了传统的只含有六元环的稠环

芳烃, 另一大类是含有五元环的稠环芳烃. 在刚性的多环芳香烃中适当引入五元环, 可以制备出具有独特结构的稠环戊烯稠环芳烃(CP-PAHs). 科学家们对硼氮掺杂的传统六元环稠环芳烃进行了大量的研究工作, 相比之下, 硼氮杂稠合环戊烯稠环芳烃研究进展缓慢.

戊搭烯及其衍生物是一类具有反芳香性的典型稠环戊烯稠环芳烃, 由两个环戊烯稠合而成. 由于具有独特的结构和性质, 近年来在新材料研究领域受到较多关注. 2015 年, Müllen 课题组^[106a]报道了两种硼氮杂双苯并戊搭烯的合成. 2015 年, 崔春明课题组^[106b]以苯胺 **153** 为底物, 通过氮原子导向的两次亲电硼化反应, 合成了一系列芳基取代的硼氮杂苯并戊搭烯 **158** (Scheme 36). 紫外可见光谱、荧光光谱以及 DFT 计算表明, 这些硼氮杂苯并戊搭烯比全碳的苯并戊搭烯具有更大的 HOMO-LUMO 带隙以及蓝移的吸收峰和荧光发射峰. 核独立化学位移计算表明, 两个硼氮杂五元环是非芳香性的. 这是文献上首例关于双苯并硼氮杂戊搭烯的报道, 对今后戊搭烯类 CP-PAHs 的构筑和性质研究提供了有益的参考.

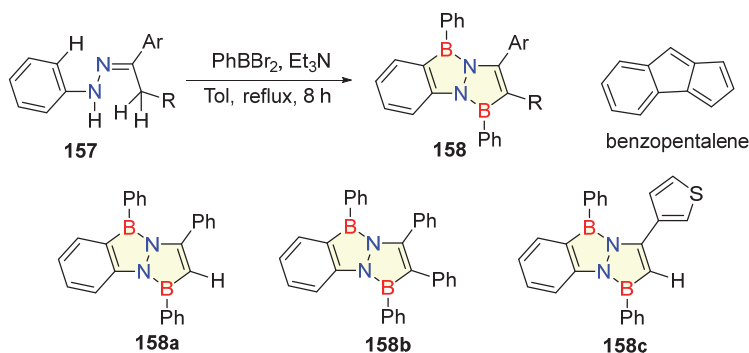
鸣拉嗪(ullazine)是一类氮杂的稠环芳烃, 是茈的等

电子体. 由于鸣拉嗪及其衍生物优良的光电物理性质, 近年来引起了科研人员的研究兴趣. 2018 年, 刘旭光课题组^[107]合成了一系列双硼氮杂鸣拉嗪 **166**, 尤其是合成了硼氮杂鸣拉嗪的母体结构 **160**, 培养并获得了母体的单晶结构. 单晶结构表明硼氮杂鸣拉嗪的结构主体具有高的平面性(Scheme 37). 作者还通过计算和实验研究对双硼氮杂鸣拉嗪的芳香性进行了量化. 研究表明硼氮杂子环的芳香性比全碳鸣拉嗪相应环的芳香性弱. 光物理研究表明, 相对于全碳鸣拉嗪类似物, 双硼氮杂鸣拉嗪的吸收和发射光谱均发生了一定程度的蓝移. 由于具有较高的稳定性和丰富的光物理性质, 双硼氮杂鸣拉嗪及其衍生物 **166** 有望用作有机光电材料的基元^[106]. 需要指出的是, 作者也报道了“半”硼氮杂鸣拉嗪 **162** 的合成. 严如龙等^[108]也采用相似的亲电硼化反应合成了一系列“半”硼氮杂鸣拉嗪, 并研究了其光物理性质研究. 在前期研究的基础上, 2021 年, 刘旭光课题组^[109]采用氮/氧原子导向的亲电硼化反应, 合成了硼氮/硼氧杂鸣拉嗪 **170** 和双硼氧杂鸣拉嗪 **168** (Scheme 37). 两类鸣拉嗪 **168** 和 **170** 均通过 X 射线进行了单晶结构表征. 与硼氮掺杂鸣拉嗪 **166** 相比, 硼氧掺杂可以降低前线分子轨道能级.



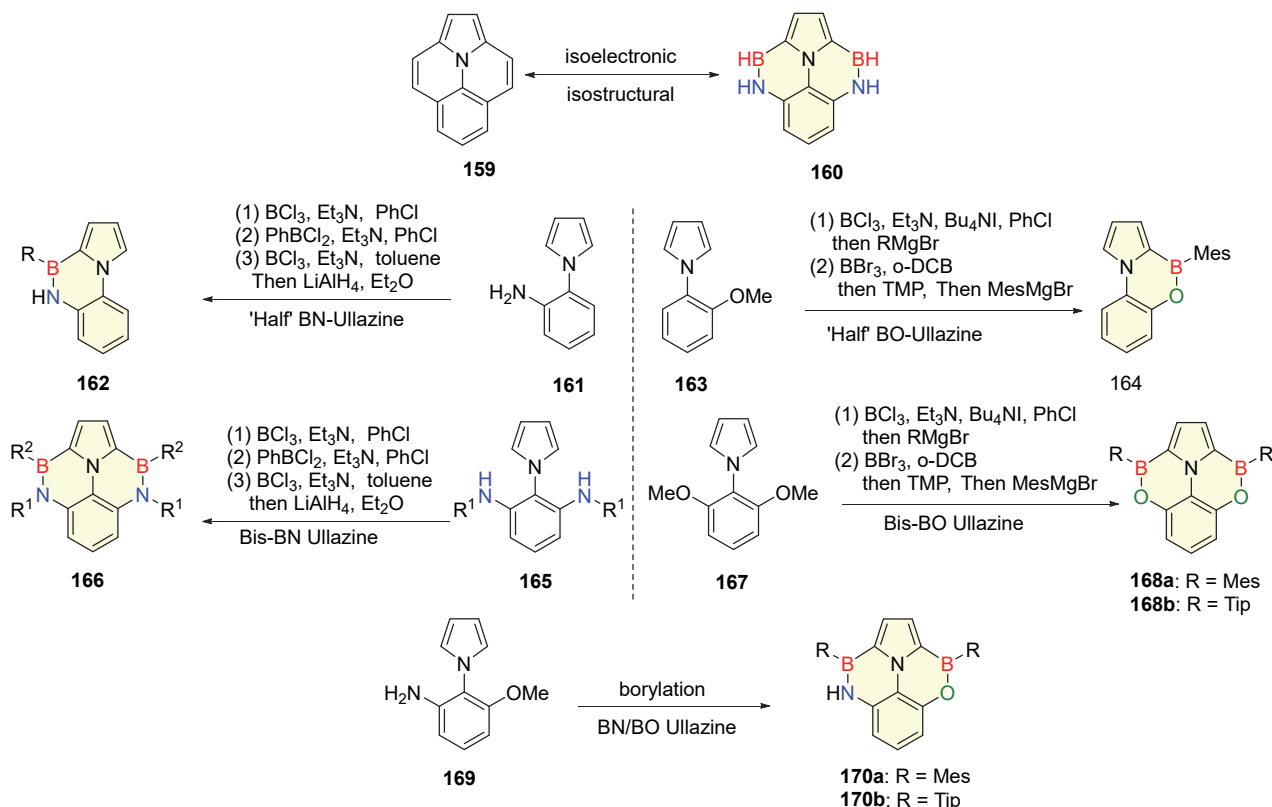
图式 35 硼氮杂苯并花和硼氮杂晕苯

Scheme 35 BN-doped perylene and BN-doped coronene



图式 36 硼氮杂苯并戊搭烯

Scheme 36 BN-doped benzopentalene



图式 37 硼氮杂吗拉嗪
Scheme 37 BN-doped ullazine

进一步采用 **168** 和 **170** 作为荧光发光层, 制备了紫外-有机发光二极管(UV-OLED), 证明了 **168** 和 **170** 在 UV-OLED 中的初步应用。

环戊烯稠合非那烯结构在 CP-PAHs 中广泛存在。2021 年, 刘旭光课题组^[110]采用吡咯型氮原子导向的 C—H 硼化反应作为关键反应, 快速构筑了一系列硼氮杂环戊烯稠合非那烯分子 **171a**~**171e**(图 19)。相较于文献中报道的硼氮杂芳烃, 多以苯胺型或是吡啶型氮原子导向的亲电硼化反应构筑, 该研究采用吡咯型氮原子导向的亲电硼化反应, 为快速构建硼氮杂 CP-PAHs 提供了新的思路。研究表明, **171a**~**171e** 的光物理性质与芳烃的尺寸大小和稠合方式密切相关。氟离子响应实验表明, 向该系列化合物的溶液中添加过量的四丁基氟化铵(TBAF), 会导致其吸收和发射光谱都在长波处产生了一个新峰。

苾烯(Acenaphthylene)和苾蒽(Fluoranthene)及其衍生物是 CP-PAHs 的重要成员。其中苾烯/苾蒽是 C₆₀ 的基本结构片段, 苾烯/苾蒽的部分衍生物是 C₇₀ 的重要组成片段。2022 年, 刘旭光课题组^[111]开发了一种通过吡咯型氮原子引导的亲电硼化反应, 快速构筑了硼氮杂苾蒽 **173** 和苾烯 **177**。硼氮杂苾烯/苾蒽可以发生区域选择性的卤化反应, 卤代硼氮杂苾烯/苾蒽可以进一步进行各

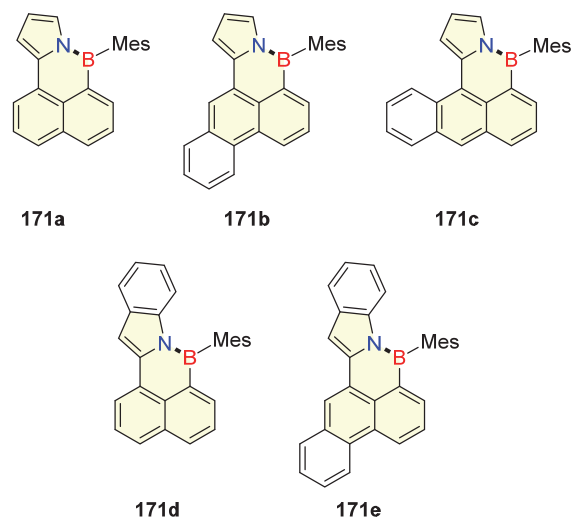
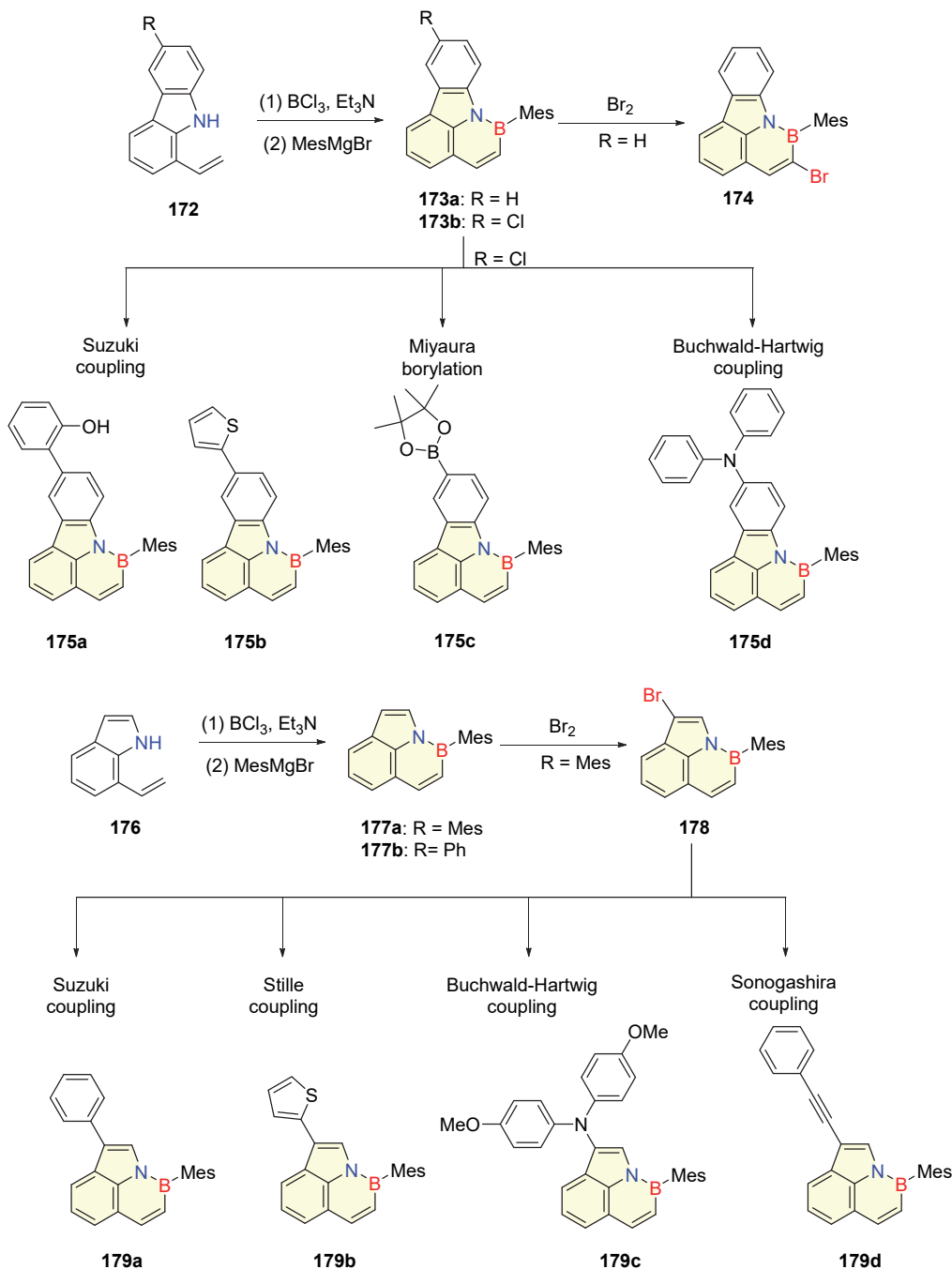


图 19 硼氮杂环戊烯稠合非那烯
Figure 19 BN-doped CP-PAHs

种交叉偶联反应以产生一系列硼氮杂苾烯/苾蒽衍生物 (**175a**~**175d** 和 **179a**~**179d**, Scheme 38)。理论计算表明, 嵌入硼氮单元可以扩大苾烯/苾蒽的 HOMO-LUMO 能隙。光物理研究表明, 硼氮杂苾蒽具有较高的荧光量子产率。该研究为快速构建硼氮杂苾烯/苾蒽类型 CP-PAHs 铺平了道路。



图式 38 硼氮杂茚蒽和硼氮杂萘烯

Scheme 38 BN-doped fluoranthene and BN-doped acenaphthene

2.8 嵌有氮硼氮(NBN)单元的稠环芳烃

上述的硼氮杂稠环芳烃多是含有一个或是多个硼氮单元的芳烃。近年来, 含有 NBN 单元的硼氮杂稠环芳烃在锯齿状新型硼氮杂稠环芳烃构筑方面受到了广泛关注, 但是如何将 NBN 单元高效地引入稠环芳烃体系中, 非常具有挑战性。

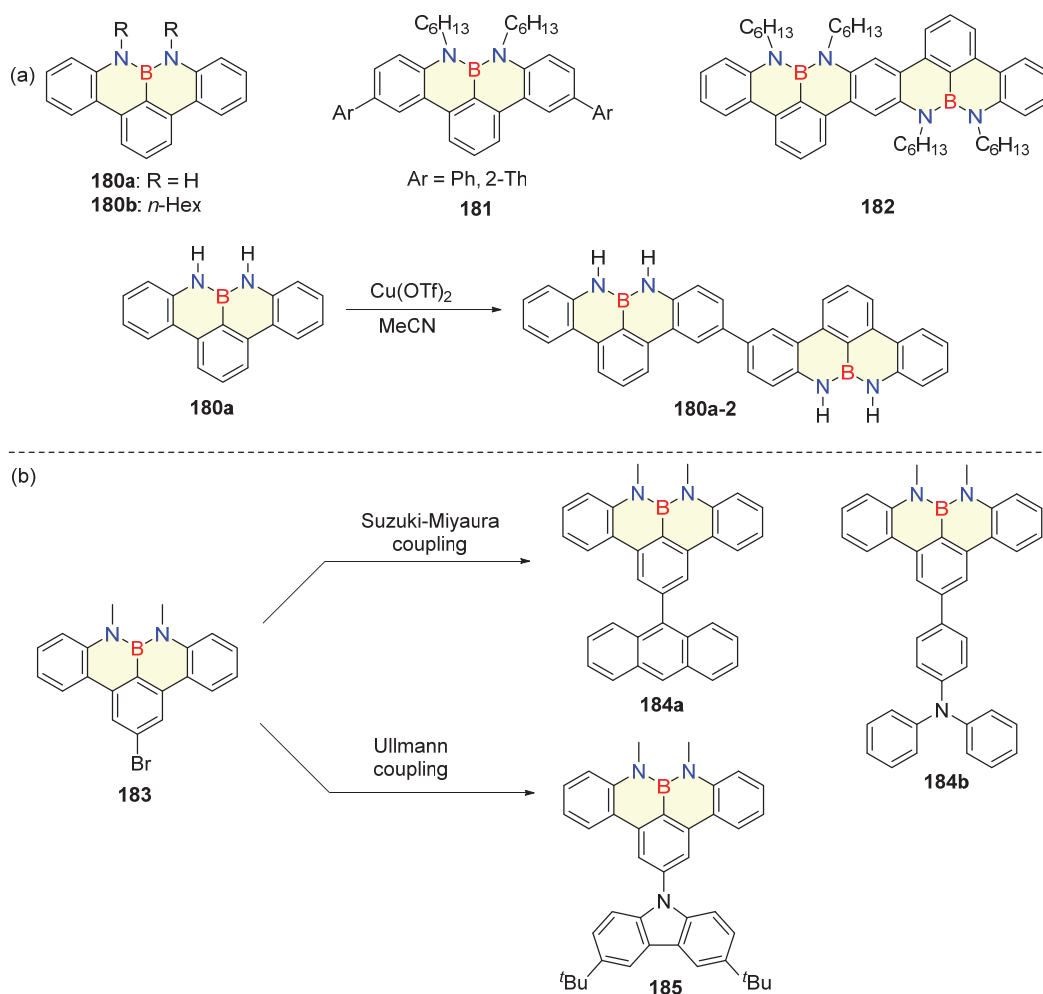
2016 年, 冯新亮和张帆等^[112]采用 Suzuki 偶联和两步亲电硼环化反应, 合成出了 NBN 杂二苯并非那烯 **180**

(Scheme 39, a). NBN 杂二苯并非那烯 **180b** 的溴代衍生物可以进一步偶联得到 **181**。基于相似的合成路线, 他们又合成了 NBN 杂二苯并七苯 **182**, **182** 含有两个稠合的 NBN 杂非那烯结构。研究表明, 这一系列 NBN 单元嵌入分子的锯齿边缘, 提高了其化学稳定性。NBN 单元的引入, 保持了分子的刚性骨架, 两个硼氮键的键长接近, 具有双键特性, 相邻的硼氮杂苯都展示出弱的芳香性, 表明稠环芳烃骨架的共轭性得到了维持。化学氧化实验表明, **180a** 几乎被定量转化为二聚体 **180a-2**, 机理

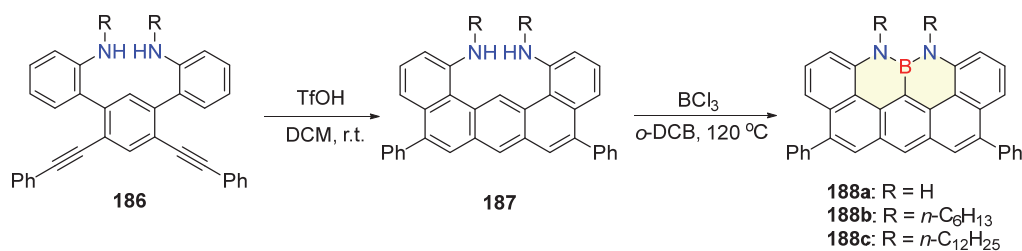
研究表明, 此反应经历了 **180a** 的阳离子自由基中间体. 该研究为硼氮杂锯齿型石墨烯纳米的自下而上合成提供了新途径. 2020 年, 张帆和朱文清等^[113]将 **180** 进行了进一步的分子拓展, 在 **183** 的分子底部苯环上通过金属催化的偶联反应构筑了一系列的 **183** 衍生物 T 型芳烃 (Scheme 39, b). 研究表明, 这些 T 型含有 NBN 单元的芳烃具有高的量子产率, 用这些芳烃构筑的 OLED 器件展现出纯蓝光发射.

2019 年, 张帆和朱文清等^[114]发展了布朗斯特酸促

进的炔烃苯环化反应, 高效合成了胺基取代的二苯并 [a,j] 蒽类衍生物 **187**, 然后经过氮原子导向的亲电硼化反应合成了多个 NBN 型稠环芳烃 **188** (Scheme 40). **188** 的单晶结构清楚地表明了其完全锯齿形边缘结构. 光电物理性质研究表明, **189** 具有强的光致发光和高度可逆的氧化还原过程. 他们以 **188b** 作为发光层制备了 OLED, 蓝绿色电致发光器件展示出相对较低的启亮电压 (2.8 eV) 和高达 8095 cd/m² 的荧光亮度.



图式 39 NBN 型双苯并非那烯
Scheme 39 NBN-type dibenzophenylene

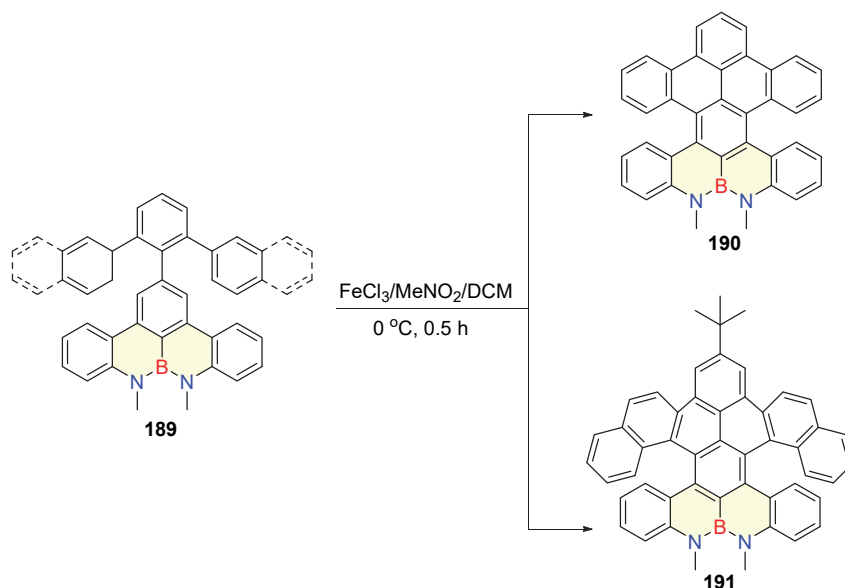


图式 40 NBN 型稠环芳烃及其在 OLED 中的应用
Scheme 40 NBN-type PAHs and their applications in OLED

2020 年, 张帆和吴东清等^[115]通过高度区域选择性的分子内 Scholl 反应合成了具有准 C_2 对称结构的氮硼氮杂双[5]螺烯 **190** 和氮硼氮杂双[6]螺烯 **191**, 单晶结构清楚地证实了它们的扭曲螺旋结构(Scheme 41). NBN 单元的嵌入赋予了氮硼氮杂双[6]螺烯独特的光物理性质, 氮硼氮杂双螺烯 **190** 和 **191** 的荧光量子产率分别高达 0.83 和 0.80. **191** 经手性分离得到的(*M,M*)和(*P,P*)两种对映异构体, 均显示出强圆偏振发光(CPL)特性. 以 **191** 作为发光层的电致发光器件显示黄绿色发光, 最大亮度

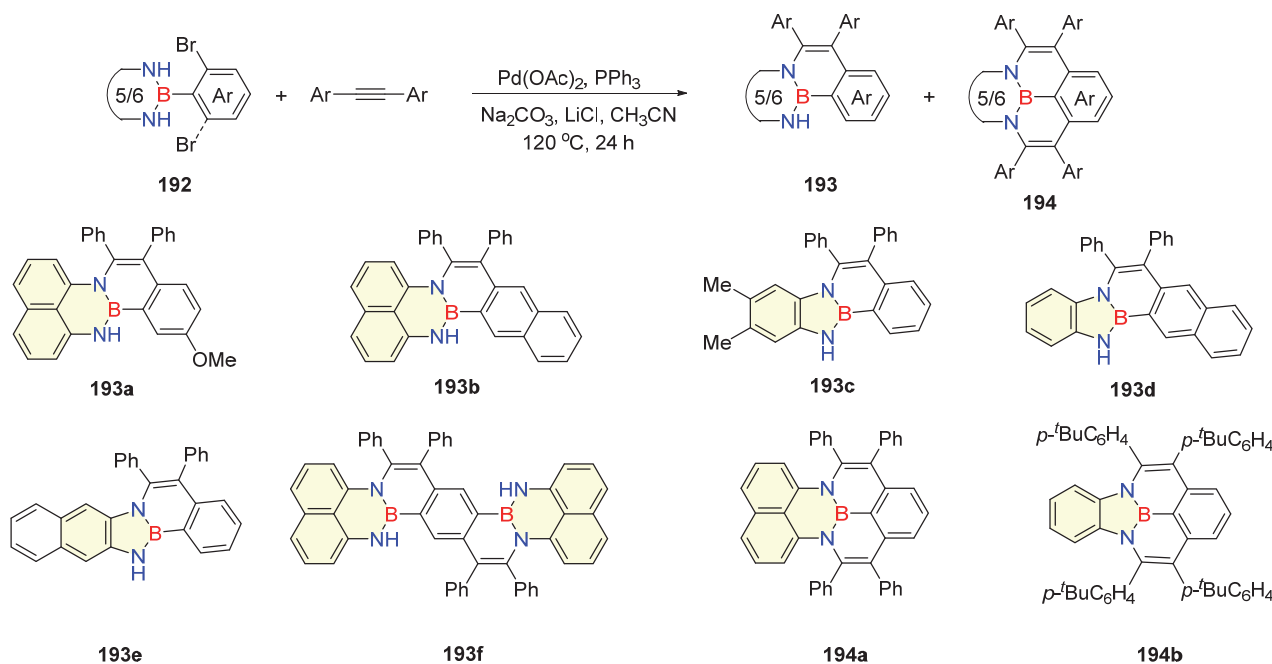
为 4692 cd/m², 说明了其在有机光电领域具有潜在应用价值.

2021 年, 赵东兵和马骁楠^[116]报道了通过钯催化的 Larock 型环化反应构建 NBN 杂芳烃的合成方法(Scheme 42). 他们经过了条件筛选与优化后, 成功构建了 NBN 杂芳烃的分子库, 包括不同基团取代的五元环/六元环耦合的 NBN 杂非那烯 **193** 和“半”-NBN 杂非那烯 **194**, 并详细研究了其光物理性质. 研究表明, 含有 NBN 单元的六元环耦合的芳烃在不同浓度下存在着不



图式 41 NBN 型双螺烯

Scheme 41 NBN-fused double helicenes



图式 42 钯催化的 Larock 型环化反应构建 NBN 杂芳烃

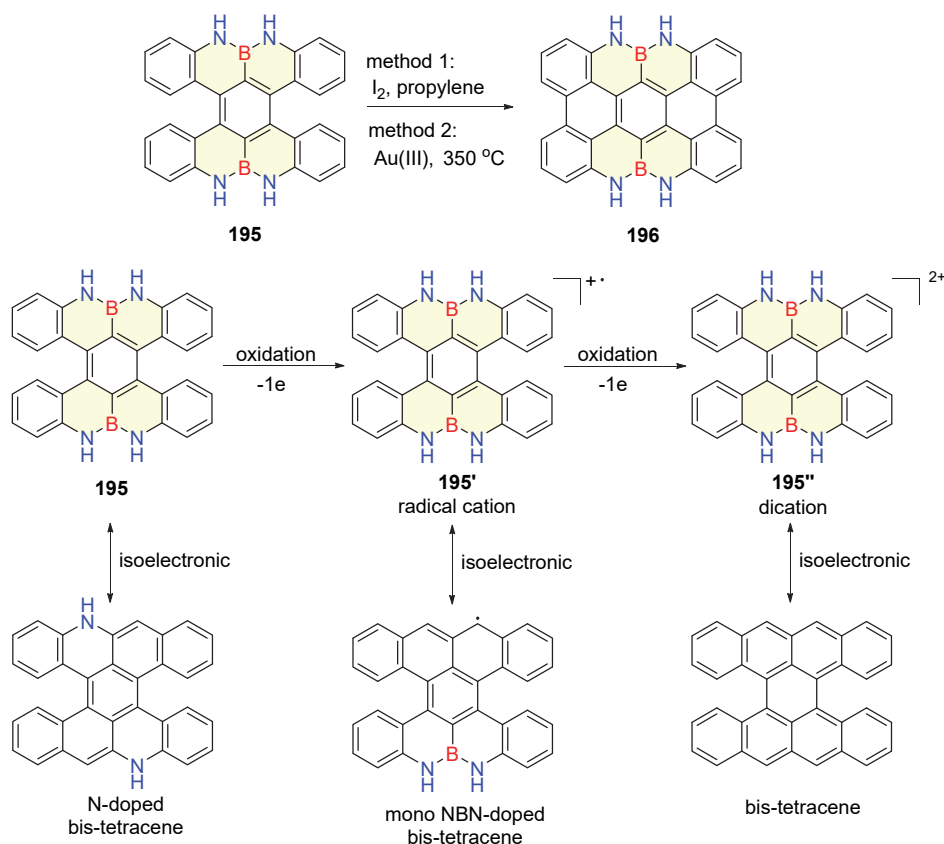
Scheme 42 Construction of NBN-type heteroaromatics by palladium catalyzed Larock-type cyclization

同的荧光发射峰, 且有着聚集诱导基激缔合物荧光增强(AIEE)的特征. 基于此, 作者将 **193b** 用于爆炸物检测, 其检出限可以低至 230 ng/mL. 该模块化的合成策略为构建具有可调控结构的 NBN 杂多环共轭体系提供了新的方法, 并且为进一步理解发色团在激发态过程提供了见解.

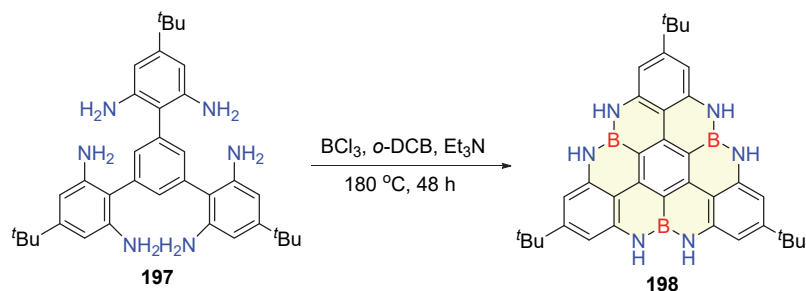
在锯齿状边缘使用氮硼氮(NBN)单元取代三碳(C_3)单元, 不仅可以获得稳定的锯齿状纳米石墨烯分子, 而且还可以通过选择性地氧化锯齿形 NBN 边缘形成相应的自由基阳离子, 使其具有相应原始碳骨架开壳层的等电子体结构. 但是, 由于缺乏合适的合成策略及产物的溶解性差, 制备多 NBN 单元掺杂的锯齿形边缘纳米石墨烯分子仍然具有挑战性. 2021 年, 冯新亮、刘俊治和黄立等^[117]利用溶液合成和表面化学合成方法, 成功地获得了氮硼氮(NBN)杂的锯齿状双并四苯 **195** 和邻并四苯 **196** (Scheme 43). 通过高分辨率扫描隧道显微镜(STM)和非接触式原子力显微镜(nc-AFM)相结合, 阐明了 **195** 和 **196** 的锯齿形边缘拓扑结构. 此外, 扫描隧道光谱(STS)、紫外可见光谱及密度泛函理论计算结果表明, NBN 基团的引入可以有效地调控所得分子的能隙. 研究同时表明, 其电子结构显著不同于其相应的全碳基双并四苯(*bis-tetracene*)和邻并四苯(*peri-tetracene*). 进一

步研究表明, **195** 可以进一步通过化学或电化学氧化转变为相应的自由基阳离子和二价阳离子. 其中, **195** 的自由基阳离子显示出强烈的近红外吸收光谱与明显的顺磁共振(EPR)信号, 而 **195** 的二价阳离子则未显示 EPR 信号. 紫外-可见光谱显示 **195** 的二价阳离子的光学能隙与双并四苯相似, 表明它们的等电子关系. 该研究为合成具有多 NBN 单元的稳定的锯齿形边缘和可调电子性能的纳米石墨烯分子开辟了新的途径, 并且为研究原始碳基锯齿形边缘的等电子结构奠定了基础. 在此之前, 该研究团队^[118]还利用表面化学成功地合成了 NBN 掺杂的锯齿型石墨烯纳米带(GNRs).

三角烯(Triangulene)是一类三角形的纳米石墨烯分子, 其独特的锯齿型边缘结构赋予了其开壳层特征, 在光电器件与自旋电子器件中有着重要的研究价值. 然而, 自由基固有的高反应活性使得通过经典的溶液合成方法制备三角烯存在极大的挑战. 2021 年, 缪谦等^[119]利用三次氮原子导向的亲电硼化反应, 成功合成了空气稳定的硼氮杂[4]三角烯 **198**, 并获得了其单晶结构 (Scheme 44). 从 1H NMR 光谱中发现, **198** 与溶液中的卤化物或羧酸根阴离子形成了氢键, 一个 **198** 分子可以形成多达六个氢键. 单晶表明 **198** 可与氢键受体(2,7-二叔丁基芘-4,5,9,10-四酮)通过氢键形成给体/给体-受体/受



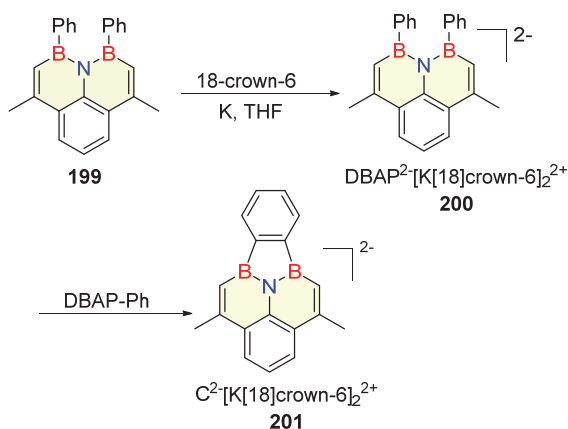
图式 43 NBN 杂双并四苯和邻并四苯
Scheme 43 NBN-doped bis-tetracene and peri-tetracene



图式 44 NBN 杂三角烯
Scheme 44 NBN-doped triangulene

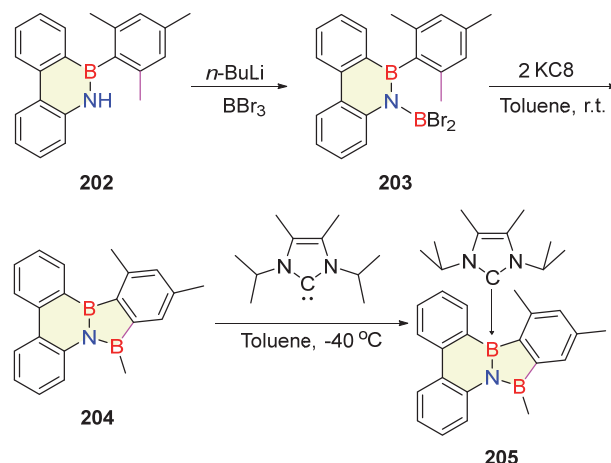
体(DD-AA)氢键阵列. 此外, **198** 对硝基苯甲酸根阴离子的荧光响应表明, 此类芳烃为设计基于氢键的荧光传感器提供了分子基础.

非那烯(phenalene)类分子作为最小的全锯齿边缘的石墨烯片段, 拥有 13 个共轭碳原子和 13 个电子. 该分子具有特殊的得失电子特性, 可表现为阴离子、自由基和阳离子三种形式. 非那烯中性自由基具有高度对称离域的未成键电子, 成为设计具有导电和磁性双重功能有机材料的重要起源之一, 一直备受化学和材料科学领域的关注. 2017 年, 曾泽兵课题组^[120]提出硼氮硼三中心两电子基元构建嵌入型非那烯阳离子、自由基和阴离子的等电子模型. 他们利用大位阻碱活化 N—H 键的方法, 合成了稳定的硼氮硼杂化非那烯类中性分子 **199**, 进一步得到相应的等电体离子型化合物(**200** 和 **201**, Scheme 45). 从 π 电子结构分析可知, 硼氮硼杂非那烯分子 **199** 是非那烯正离子的等电结构(均具有 12π 电子), 作者通过化学还原的方法, 即金属钾作为给电子源, 冠醚作为离子稳定剂, 得到含有 13π 电子和 14π 电子的稠杂环体系(**200**). 硼氮硼非那烯开壳结构(即 13π 电子结构)表现出特殊的化学活性, 可精确构建稠杂环扩展 π 体系(20π 电子结构), 形成嵌有五元环的硼氮杂芳烃 **201**.



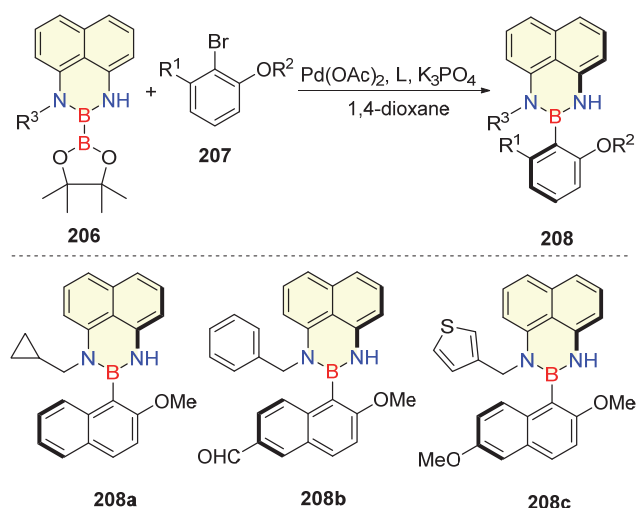
图式 45 硼氮硼杂非那烯及其离子
Scheme 45 BNB-embedded phenalenyl and its anions

2021 年, 崔春明课题组^[121]报道了一种经硼烯中间体构筑硼氮杂稠环芳烃的方法. 他们通过用石墨钾还原 **203**, 以高产率合成了 BNB 嵌入的茚并菲 **204** (Scheme 46), 该反应很有可能经历了硼烯中间体选择性插入硼上均三甲苯基的 $C(sp^2)-C(sp^3)$ 键, 而且研究表明这种插入反应具有一定的普适性. 进一步研究表明, 硼氮杂芳烃 **204** 上两个硼原子具有不同的路易斯酸性, 氮杂环卡宾可以选择性地与 **204** 中内嵌的硼原子发生反应得到酸碱络合物 **205**.



图式 46 硼氮硼嵌入的茚并菲
Scheme 46 BNB-embedded indenophenanthrenes

此外, 在有机合成方法学领域, 与发展成熟的中心手性硼化学相比, $C-B$ 键轴手性化学的发展缓慢且极具挑战性, 可能是因为长的 $C_{sp^2}-B$ 键(0.158 nm)造成的低旋转势垒, 比常见的联芳基化合物 $[C(sp^2)-C(sp^2)]$ 键长约 0.146 nm 更难控制轴手性. 2021 年, 宋秋玲等^[122]报道了 Pd 催化芳基溴代物和非对称联硼试剂的不对称 Miyaura 硼化反应, 实现了不对称催化合成轴手性芳基硼化合物(Scheme 47), 具有反应底物广、官能团兼容性好和对映选择性高的特点. 此类含有 NBN 芳烃的轴手性化合物还可以进一步转化为手性的磷配体, 表明此方法为发展新型的含磷配体提供了新机会.



图式 47 构建含 NBN 型芳烃的轴手性化合物

Scheme 47 Construction of axially chiral NBN-type aromatics

除了三配位的 NBN 型芳烃,我国科学家在四配位 NBN 型芳烃领域也做出了突出贡献^[123]。刘俊等^[123a]发现硼氮配位键能大幅度降低 π 共轭体系的电子能级,基于该科学发现,从无到有,发展出新型 n 型高分子半导体材料,并制备出了多种性能优异的有机光电器件,展示了硼氮配位键在拓展新材料体系方面的重要意义。该体系已经成为我国科学家在四配位硼化学领域的具有国际影响力的工作。焦丽娟和郝二红等^[123b]及其他课题组发展了多个系列基于氟硼二吡咯(BODIPY)的芳烃,并拓展了它们在多个领域的应用。由于超出本综述的范围,感兴趣的读者可以参阅相关文献。

3 总结和展望

综述了我国 1,2-硼氮杂芳烃的研究进展。希望这篇综述能够帮助读者了解硼氮杂芳烃的发展脉络,尤其掌握 1,2-硼氮杂芳烃在我国的发展现状。经过十年的发展,我国科学家在 1,2-硼氮杂芳烃的合成和应用领域均做出了重要的贡献,尤其是在 1,2-硼氮杂芳烃的应用领域。由于具有特殊的光物理性质,硼氮杂芳烃在近年来成为一个新的研究热点。硼氮单元代替碳碳单元不仅继承了原有芳烃骨架的芳香连续性,也赋予了硼氮杂芳烃一些特殊的性质:硼和氮原子的电负性差别导致硼氮杂芳烃具有一定的偶极,改变了芳烃的电子结构;硼氮杂芳烃的分子骨架上具有多个高活性反应位点,使得硼氮杂芳烃更加方便地进行区域选择性衍生化;将碳碳单元替换成硼氮单元,可以有效调控硼氮杂芳烃的光电物理化学性质,为其在光电材料中的应用提供了分子基础。总之,硼氮杂芳烃的研究丰富了稠环芳烃的种类,为开发具有特定功能的光功能材料提供了更多可能。

随着研究的不断深入,硼氮杂芳烃领域也面临着一些挑战:(1) 1,2-硼氮杂芳烃的合成方法较为单一,目前多是基于氮原子导向的亲电硼化反应,需要发展更多的方法来构筑硼氮杂芳烃;(2)相对于全碳芳烃,硼氮杂芳烃的种类还比较匮乏,尤其是硼氮杂 CP-PAHs 和手性硼氮杂芳烃材料分子还非常欠缺,有待化学和材料科学工作者的共同努力;(3)硼氮杂芳烃中由于引入“硼氮键”而带来的“利好”因素未充分发掘,尤其是其对光电物理性质的影响;(4)硼氮杂芳烃的研究多集中在光电材料领域,而作为苯的等电子和等结构体,硼氮杂芳烃在生物医药领域的应用也有待进一步发掘;(5)基于硼氮杂芳烃的方法学研究方兴未艾,随着硼氮杂芳烃更多功能的发掘,基于硼氮杂芳烃的方法学研究也将大有作为。

References

- [1] (a) Wang, C. L.; Dong, H. L.; Hu, W. P.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 2208.
(b) Wu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1489.
(c) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- [2] (a) Jiang, W.; Li, Y.; Wang, Z. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6113.
(b) Fukazawa, A.; Yamaguchi, S. *Chem.-Asian. J.* **2009**, *4*, 1386.
- [3] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543.
- [4] Diaz, D. B.; Yudin, A. K. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 731.
- [5] (a) Kranz, M.; Clark, T. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5492.
(b) Doerksen, R. J.; Thakkar, A. J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4679.
(c) Baranac-Stojanović, M. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 16558.
(d) Baranac-Stojanović, M.; Stojanović, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9465.
- [6] (a) Xu, S.; Mikulas, T. C.; Zakharov, L. N.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7527.
(b) Xu, S. M.; Zakharov, L. N.; Liu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152.
(c) Braunschweig, H.; Damme, A.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Pfaffinger, B.; Radacki, K.; Wolf, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034.
(d) Braunschweig, H.; Celik, M. A.; Hupp, F.; Krummenacher, I.; Mailaender, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347.
(e) Ghosh, D.; Periyasamy, G.; Pati, S. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20627.
(f) Del Bene, J. E.; Yanez, M.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Chem. Theory. Comput.* **2009**, *5*, 2239.
- [7] Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184.
- [8] Wang, X.-Y.; Lin, H.-R.; Lei, T.; Yang, D.-C.; Zhuang, F.-D.; Wang, J.-Y.; Yuan, S.-C.; Pei, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117.
- [9] (a) Liu, Z.; Marder, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 242.
(b) Bosdet, M. J. D.; Piers, W. E. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8.
(c) Campbell, P. G.; Marwitz, A. J. V.; Liu, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074.
(d) Wang, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 3528.
(e) Morgan, M. M.; Piers, W. E. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5920.
(f) Wang, J.; Pei, J. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1139.
(g) Braunschweig, H.; Roy, D. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4353.
(h) Wang, J. Y. *Univ. Chem.* **2017**, *32*, 1.
(i) Giustra, Z. X.; Liu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184.
(j) Huang, J.; Li, Y. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 1.
(k) Hirai, M.; Tanaka, N.; Sakai, M.; Yamaguchi, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8291.
(l) McConnell, C. R.; Liu, S. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3436.
(m) Zhuang, F. D.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Sci. Sin. Chim.* **2020**, *50*, 1025.

- (l) Bhattacharjee, A.; Davies, G. H. M.; Saeednia, B.; Wisniewski, S. R.; Molander, G. A. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 2256.
- (n) Kim, H. J.; Yasuda, T. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 2201714.
- (o) Chen, C.; Du, C. Z.; Wang, X. Y. *Adv. Sci.* **2022**, 9, 2200707.
- (p) Chen, X. B.; Tan, D. H.; Yang, D. T. *J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 13499.
- [10] (a) Claessens, C. G.; González-Rodríguez, D.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Medina, A.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 2192.
(b) Shimizu, S. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 2730.
(c) Møllerup, S. K.; Wang, S. N. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3537.
(d) Borthakur, R.; Saha, K.; Kar, S.; Ghosh, S. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 399, 213021.
- [11] Dewar, M. J. S.; Kubba, V. P.; Pettit, R. J. *Chem. Soc.* **1958**, 3073.
- [12] Dewar, M.; Kubba, V. P. *Tetrahedron* **1959**, 7, 213.
- [13] White, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3634.
- [14] Ashe, A. J.; Fang, X. D. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2089.
- [15] Ashe, A. J.; Fang, X. D.; Fang, X. G.; Kampf, J. W. *Organometallics* **2001**, 20, 5413.
- [16] Emslie, D. J. H.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1252.
- [17] Lepeltier, M.; Lukoyanova, O.; Jacobson, A.; Jeeva, S.; Perepichka, D. F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7007.
- [18] Wang, X. Y.; Zhang, F.; Liu, J.; Tang, R. Z.; Fu, Y. B.; Wu, D. Q.; Xu, Q.; Zhuang, X. D.; He, G. F.; Feng, X. L. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5714.
- [19] Lu, J. S.; Ko, S. B.; Walters, N. R.; Kang, Y.; Sauriol, F.; Wang, S. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4544.
- [20] (a) Couchman, S. A.; Thompson, T. K.; Wilson, D. J. D.; Dutton, J. L.; Martin, C. D. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11724.
(b) Braunschweig, H.; Horl, C.; Mailander, L.; Radacki, K.; Wahler, J. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 9858.
- [21] Braunschweig, H.; Geetharani, K.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Schaefer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 3500.
- [22] Zhong, Z.; Wang, X.-Y.; Zhuang, F.-D.; Ai, N.; Wang, J.; Wang, J.-Y.; Pei, J.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Mat. Chem. A* **2016**, 4, 15420.
- [23] Zhuang, F.-D.; Han, J.-M.; Tang, S.; Yang, J.-H.; Chen, Q.-R.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Organometallics* **2017**, 36, 2479.
- [24] Zhang, J.; Jung, H.; Kim, D.; Park, S.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 7361.
- [25] Tsuchiya, S.; Saito, H.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. *Org. Lett.* **2019**, 21, 3855.
- [26] Huang, H.; Zhou, Y.; Wang, M.; Zhang, J.; Cao, X.; Wang, S.; Cao, D.; Cui, C. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 10132.
- [27] Zhao, Z. H.; Wang, L.; Li, S.; Zhang, W. D.; He, G.; Wang, D.; Hou, S. M.; Wan, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 8068.
- [28] Chen, M.; Unikela, K. S.; Ramalakshmi, R.; Li, B.; Darrigan, C.; Chrostowska, A.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 1556.
- [29] Ouadoudi, O.; Kaehler, T.; Bolte, M.; Lerner, H. W.; Wagner, M. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 5898.
- [30] Li, W.; Du, C.-Z.; Chen, X.-Y.; Fu, L.; Gao, R.-R.; Yao, Z.-F.; Wang, J.-Y.; Hu, W.; Pei, J.; Wang, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202201464.
- [31] Dewar, M. J. S.; Marr, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3782.
- [32] Wille, H.; Goubeau, J. *Chem. Ber.* **2006**, 139, 110.
- [33] (a) Marwitz, A. J.; Matus, M. H.; Zakharov, L. N.; Dixon, D. A.; Liu, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 973.
(b) Abbey, E. R.; Lamm, A. N.; Baggett, A. W.; Zakharov, L. N.; Liu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12908.
(c) Burford, R. J.; Li, B.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Liu, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 7823.
- [34] Su, M. D. *Chem.-Asian J.* **2013**, 19, 9663.
- [35] Zhang, Y.; Sun, F. Y.; Dan, W. Y.; Fang, X. D. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 12877.
- [36] Zhang, Y.; Dan, W. Y.; Fang, X. D. *Organometallics* **2017**, 36, 1677.
- [37] Dewar, M. J. S.; Dietz, R. J. *Chem. Soc.* **1959**, 2728.
- [38] Paetzold, P.; Stanescu, C.; Stubenrauch, J. R.; Bienmüller, M.; Englert, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2632.
- [39] Molander, G. A.; Wisniewski, S. R. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6663.
- [40] (a) Brown, A. N.; Li, B.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8932.
(b) Liu, Z. Q.; Ishibashi, J. S. A.; Darrigan, C.; Dargelos, A.; Chrostowska, A.; Li, B.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Liu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6082.
- [41] (a) Fang, X. D.; Yang, H.; Kampf, J. W.; Holl, M. M. B.; Ashe, A. J. *Organometallics* **2006**, 25, 513.
(b) Rohr, A. D.; Kampf, J. W.; Ashe, A. J. *Organometallics* **2014**, 33, 1318.
- [42] Liu, X.; Wu, P.; Li, J.; Cui, C. M. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 3737.
- [43] Zhuang, F. D.; Han, J. M.; Tang, S.; Yang, J. H.; Chen, Q. R.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Organometallics* **2017**, 36, 2479.
- [44] He, Y.; Wang, H.; Zhou, Y.; Yang, K.; Song, Q. L. *Org. Chem. Front.* **2023**, 10, 127.
- [45] Wang, X.; Zhang, F.; Gao, J.; Fu, Y.; Zhao, W.; Tang, R.; Zhang, W.; Zhuang, X.; Feng, X. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 10127.
- [46] Sun, C. J.; Wang, N.; Peng, T.; Yin, X. D.; Wang, S. N.; Chen, P. K. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 3591.
- [47] Zhang, Q.; Sun, Z.; Zhang, L.; Li, M. Y.; Zi, L. J.; Liu, Z. Y.; Zhen, B.; Sun, W. F.; Liu, X. G. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 7877.
- [48] Tian, D.; Zhang, W.; Shi, G.; Luo, S.; Chen, Y.; Chen, W.; Huang, H.; Xing, S.; Zhu, B. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 4124.
- [49] Tian, D.; Li, Q.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Li, W.; Xia, S.; Xing, S.; Zhu, B.; Zhang, J.; Cui, C. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 526.
- [50] Zhang, N.; Zhu, J.; An, D.; Zhang, R.; Lu, X. F.; Liu, Y. X. *Org. Lett.* **2022**, 24, 5439.
- [51] Sun, F.; Lv, L.; Huang, M.; Zhou, Z.; Fang, X. D. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5024.
- [52] Sun, F.; Huang, M.; Zhou, Z.; Fang, X. D. *RSC Adv.* **2015**, 5, 75607.
- [53] Wang, X. Y.; Zhuang, F. D.; Zhou, X.; Yang, D. C.; Wang, J. Y.; Pei, J. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 8152.
- [54] (a) Sun, C.-J.; Meng, G.; Li, Y.; Wang, N.; Chen, P.; Wang, S.; Yin, X. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 1099.
(b) Sun, C. J.; Cong, L.; Liu, K. L.; Xiao, B. B.; Wang, N.; Yin, X. D.; Chen, P. K. *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 10705.
- [55] He, S.; Liu, J.; Yang, G.; Bin, Z.; You, J. S. *Mater. Horiz.* **2022**, 9, 2818.
- [56] Chissick, S. S.; Dewar, M. J. S.; Maitlis, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1960**, 1, 8.
- [57] Ishibashi, J. S. A.; Marshall, J. L.; Maziere, A.; Lovinger, G. J.; Li, B.; Zakharov, L. N.; Dargelos, A.; Gracia, A.; Chrostowska, A.; Liu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15414.
- [58] van de Wouw, H. L.; Lee, J. Y.; Siegler, M. A.; Klausen, R. S. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3256.
- [59] Ishibashi, J. S. A.; Darrigan, C.; Chrostowska, A.; Li, B.; Liu, S. Y. *Dalton. Trans.* **2019**, 48, 2807.
- [60] Tian, D.; Shi, G.; Fan, M.; Guo, X.; Yuan, Y.; Wu, S.; Liu, J.; Zhang, J.; Xing, S.; Zhu, B. *Org. Lett.* **2021**, 23, 8163.
- [61] Zhang, W.; Zhang, F.; Tang, R.; Fu, Y.; Wang, X.; Zhuang, X.; He, G.; Feng, X. *Org. Lett.* **2016**, 18, 3618.
- [62] Zhang, W.; Fu, Y.; Qiang, P.; Hunger, J.; Bi, S.; Zhang, W.; Zhang, F. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 7106.
- [63] Zhuang, F.-D.; Sun, Z.-H.; Yao, Z.-F.; Chen, Q.-R.; Huang, Z.; Yang, J.-H.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 10708.
- [64] Huang, H.; Chen, D.; Li, F.; Xing, Z.; Zhao, J.; Wu, D.; Liang, G.; Xia, J. L. *Dyes Pigm.* **2020**, 177.
- [65] Xin, H.; Li, J.; Yang, X.; Gao, X. K. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 70.
- [66] Sun, Z.; Qiang, P.; Xue, B.; Zhang, F. *Org. Mater.* **2021**, 3, 221.
- [67] Pang, S.; Wang, Z.; Yuan, X.; Pan, L.; Deng, W.; Tang, H.; Wu, H.; Chen, S.; Duan, C. H.; Huang, F.; Cao, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 8813.
- [68] Liu, X. Y.; Pang, S. T.; Zeng, L.; Deng, W. Y.; Yang, M. Q.; Yuan, X. Y.; Li, J. Y.; Duan, C. H.; Huang, F.; Cao, Y. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 8686.
- [69] Dewar, M. J. S.; Dietz, R.; Kubba, V. P.; Lepley, A. R. *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1961**, 83, 1754.
- [70] Grisdale, P. J.; Williams, J. L. *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1675.
- [71] Bosdet, M. J. D.; Jaska, C. A.; Piers, W. E.; Sorensen, T. S.; Parvez, M. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1395.
- [72] Lu, J.; Ko, S.; Walters, N. R.; Kang, Y.; Sauriol, F.; Wang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4544.
- [73] Abengoza, A.; Garcia-Garcia, P.; Sucunza, D.; Manuel Frutos, L.; Castano, O.; Sampedro, D.; Perez-Redondo, A.; Vaquero, J. *J. Org. Lett.* **2017**, 19, 3458.
- [74] Zhang, C.; Zhang, L.; Sun, C.; Sun, W. F.; Liu, X. G. *Org. Lett.* **2019**, 21, 3476.
- [75] Zi, L.; Zhang, J.; Li, C.; Qu, Y.; Zhen, B.; Liu, X. G.; Zhang, L. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1499.
- [76] Liu, F.; Zhang, H.; Dong, J.; Wu, Y. G.; Li, W. W. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 465.
- [77] Zhang, W.; Li, G.; Xu, L.; Zhuo, Y.; Wan, W.; Yan, N.; He, G. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 4444.
- [78] Yan, N.; Zhang, W. D.; Li, G. P.; Zhang, S. K.; Yang, X. D.; Zhou, K.; Pei, D. D.; Zhao, Z. J.; He, G. *Mater. Chem. Front.* **2021**, 5, 4128.
- [79] (a) Zhang, S. K.; Liu, X.; Li, G.; Yu, S.; Yan, N.; He, G. *Dye Pigm.* **2021**, 196, 109814.
(b) Zhang, S.; Yang, X.; Liu, X.; Xu, L.; Rao, B.; Yan, N.; He, G. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 4053.
- [80] Xu, X. Y.; Jin, M. J.; Jiang, R. J.; Zhang, L.; Wu, X. M.; Liu, X. G. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 6630.
- [81] Li, G. F.; Chen, Y. J.; Qiao, Y. J.; Lu, Y. F.; Zhou, G. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 5577.
- [82] Duan, C.; Zhang, J. W.; Xiang, J. J.; Yang, X. D.; Gao, X. K. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 29 (in Chinese).
(段超, 张建伟, 向峻钧, 杨笑迪, 高希珂, 化学学报, **2022**, 80, 29.)
- [83] Zhang, J. Y.; Liu, F. D.; Sun, Z.; Li, C. L.; Zhang, Q.; Zhang, C.; Liu, Z. Q.; Liu, X. G. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8178.
- [84] Han, Y.; Yuan, W.; Wang, H. Y.; Li, M. W.; Zhang, W. Q.; Chen, Y. L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 10456.
- [85] Dewar, M. J.; Poesche, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2253.
- [86] Dewar, M. J.; Poesche, W. H. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1757.
- [87] Bosdet, M. J. D.; Piers, W. E.; Sorensen, T. S.; Parvez, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4940.
- [88] (a) Huang, H. N.; Pan, Z. X.; Cui, C. M. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4227.
(b) Huang, H. N.; Zhou, Y.; Wang, Y. W.; Cao, X. H.; Han, C.; Liu, G. C.; Xu, Z. X.; Zhan, C. C.; Hu, H. N.; Peng, Y.; Yan, P.; Cao, D. P. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 22023.
- [89] Ishibashi, J. S. A.; Dargelos, A.; Darrigan, C.; Chrostowska, A.; Liu, S. Y. *Organometallics* **2017**, 36, 2494.
- [90] 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.)
- [91] Huang, H. A.; Liu, L. X.; Wang, J. G.; Zhou, Y.; Hu, H. A.; Ye, X. L.; Liu, G. C.; Xu, Z. X.; Xu, H.; Yang, W.; Wang, Y. W.; Peng, Y.; Yang, P. H.; Sun, J. Q.; Yan, P.; Cao, X. H.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 3129.
- [92] Huang, H.; Yao, J.; Xu, H.; Li, J.; Wang, H.; Xiong, C.; Fang, B.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Cao, X.; Wang, J.; Tang, B. Z. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 2202433.
- [93] Wang, X. Y.; Yang, D. C.; Zhuang, F. D.; Liu, J. J.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 8867.
- [94] Zhuang, F.-D.; Yang, J.-H.; Sun, Z.-H.; Zhang, P.-F.; Chen, Q.-R.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 909.
- [95] Chen, Y.; Chen, W.; Qiao, Y.; Zhou, G. *Chem.-Eur. J.* **2019**, 25, 9326.
- [96] Chen, Y.; Chen, W.; Qiao, Y.; Lu, X.; Zhou, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 7122.
- [97] Wu, J. R.; Zhang, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202208061.
- [98] Zhang, P.-F.; Zeng, J.-C.; Zhuang, F.-D.; Zhao, K.-X.; Sun, Z.-H.; Yao, Z.-F.; Lu, Y.; Wang, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 23313.
- [99] Li, G.; Xiong, W. W.; Gu, P. Y.; Cao, J.; Zhu, J.; Ganguly, R.; Li, Y. X.; Grimsdale, A. C.; Zhang, Q. C. *Org. Lett.* **2015**, 17, 560.
- [100] Zhao, K.; Yao, Z.-F.; Wang, Z.-Y.; Zeng, J.-C.; Ding, L.; Xiong, M.; Wang, J. Y.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 3091.
- [101] Wang, X. Y.; Zhuang, F. D.; Wang, R.-B.; Wang, X. C.; Cao, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3764.
- [102] Wang, X. Y.; Zhuang, F.-D.; Wang, X.-C.; Cao, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4368.
- [103] Li, G.; Xiong, W.-W.; Gu, P.-Y.; Cao, J.; Zhu, J.; Ganguly, R.; Li, Y.; Grimsdale, A. C.; Zhang, Q. C. *Org. Lett.* **2015**, 17, 560.
- [104] Zhang, W. H.; Liu, G. R.; Cao, J.; Chen, Y. Y.; Gao, L.; Liu, G. H.; Dai, G. L.; Wang, Q. *Chem.-Asian J.* **2022**, 17, e202200340.
- [105] Jiang, Z.; Zhou, S. M.; Jin, W. D.; Zhao, C. H.; Liu, Z. Q.; Yu, X. Q. *Org. Lett.* **2022**, 24, 1017.
- [106] (a) Wang, X.-Y.; Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7668.
(b) Ma, C.; Zhang, J. Y.; Li, J. F.; Cui, C. M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5732.
- [107] Li, C. L.; Liu, Y. M.; Sun, Z.; Zhang, J. Y.; Liu, M. Y.; Zhang, C.; Zhang, Q.; Wang, H. J.; Liu, X. G. *Org. Lett.* **2018**, 20, 2806.
- [108] An, Z. Y.; Wu, M. Z.; Kang, J.; Ni, J. X.; Qi, Z. J.; Yuan, B. X.; Yan, R. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 4812.
- [109] Guo, Y. K.; Zhang, L.; Li, C. L.; Jin, M. J.; Zhang, Y. L.; Ye, J. C.; Chen, Y.; Wu, X. M.; Liu, X. G. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 12507.
- [110] Zhang, Y. L.; Zhang, C.; Guo, Y. K.; Ye, J. C.; Zhen, B.; Chen, Y.; Liu, X. G. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 6322.
- [111] (a) Li, E. L.; Jin, M. J.; Jiang, R. J.; Zhang, L.; Zhang, Y. L.; Liu, M. Y.; Wu, X. M.; Liu, X. G. *Org. Lett.* **2022**, 24, 5503.
(b) Zhang, Y. L.; Li, W. L.; Jiang, R. J.; Zhang, L.; Li, Y. H.; Xu, X. X.; Liu, X. G. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 12986.
- [112] Wang, X. Y.; Zhang, F.; Schellhammer, K. S.; Machata, P.; Ortmann, F.; Cuniberti, G.; Fu, Y. B.; Hunger, J.; Tang, R. Z.; Popov, A. A.; Berger, R.; Müllen, K.; Feng, X. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11606.
- [113] Wang, X.; Sun, Z.; Ding, K.; Qiang, P.; Zhu, W.; Han, S.; Zhang, F. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 13966.
- [114] Qiang, P. R.; Sun, Z. B.; Wan, M. Q.; Wang, X. F.; Thiruvengadam, P.; Bingi, C.; Wei, W. W.; Zhu, W. Q.; Wu, D. Q.; Zhang, F. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4575.
- [115] Sun, Z.; Yi, C.; Liang, Q.; Bingi, C.; Zhu, W.; Qiang, P.; Wu, D.; Zhang, F. *Org. Lett.* **2020**, 22, 209.
- [116] Ju, C.-W.; Li, B.; Li, L.; Yan, W.; Cui, C.; Ma, X.; Zhao, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5903.
- [117] Fu, Y. B.; Chang, X.; Yang, H.; Dmitrieva, E.; Gao, Y. X.; Ma, J.; Huang, L.; Liu, J. Z.; Lu, H. L.; Cheng, Z. H.; Du, S. X.; Gao, H. J.; Feng, X. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 26115.
- [118] Fu, Y.; Yang, H.; Gao, Y.; Huang, L.; Berger, R.; Liu, J.; Lu, H.; Cheng, Z.; Du, S.; Gao, H. J.; Feng, X. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 8873.
- [119] Zhao, M. N.; Miao, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 21289.
- [120] Wei, H. P.; Liu, Y. L.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Huang, X. B.; Bao, L. P.; Guo, J.; Zhou, J.; Luo, S. L.; Wu, J. S.; Zeng, Z. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15760.
- [121] Hu, C.; Guo, L.; Zhang, J.; Cui, C. M. *Organometallics* **2021**, 40, 1015.
- [122] Yang, K.; Mao, Y.; Xu, J.; Wang, H.; He, Y.; Li, W.; Song, Q. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10048.
- [123] (a) Zhao, R.; Liu, J.; Wang, L. X. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 1557.
(b) Kang, Z.; Lv, F.; Wu, Q.; Li, H.; Li, Z.; Wu, F.; Wang, Z.; Jiao, L.; Hao, E. *Org. Lett.* **2021**, 23, 7986.
(c) Meng, G.; Liu, L.; He, Z.; Hall, D.; Wang, X.; Peng, T.; Yin, X.; Chen, P.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E.; Wang, N.; Wang, S. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 1665.
(d) Jiang, L.; Wang, Y.; Tan, D.; Chen, X.; Ma, T.; Zhang, B.; Yang, D. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 5597.

(Zhao, C.)