

[提交](#) [旧版](#) [EN](#)[学院概况](#) [师资力量](#) [科学研究](#) [本科生教学](#) [研究生培养](#) [党建园地](#) [学生工作](#) [行政事务](#) [国际交流](#)

## 科学研究

[概述](#)[科研动态](#)[文件下载](#)[学术交流](#)[科研团队](#)[成果展示](#)[转化动态](#)[可转化项目](#)[企业技术需求](#)[研发队伍](#)

## 成果展示

[首页](#) [科学研究](#) [成果展示](#)

# 王小野课题组Angew. Chem.: 具有高效反Kasha发光特性的双硼杂高阶并苯

2022-03-18

来源: X-MOL资讯

并苯 (Acenes) 类化合物因其独特的分子结构在有机光电材料等领域有着广泛的应用前景 (图1a)。例如, 蒽的衍生物是经典的蓝光材料, 并五苯是性能优异的空穴传输材料等。目前人们对并苯的研究主要集中在并五苯以及更短的并苯分子, 而对更长的高阶并苯 (苯环数量  $N \geq 6$ ) 的探索却受限于其合成上的挑战与极差的空气稳定性。得益于表面合成技术的发展, 人们在超高真空 (UHV) 条件下不断突破极限, 已经能够合成出最长的并十二苯 ( $N = 12$ ), 并通过扫描隧道显微技术 (STM) 对其进行了表征。相比之下, 利用经典的溶液法制备高阶并苯依旧存在很大的困难, 目前通过该方法合成的并苯长度始终难以突破9个苯环单元 ( $N \leq 9$ )。在并苯骨架中引入  $sp^2$  杂化的主族元素不仅能够改善其稳定性, 而且可以有效地调控其电子结构与光电性质, 因而备受人们关注。例如, 氮杂、氧杂、硫杂高阶并苯近年来不断被报道, 显示出独特的光电和磁学性质。硼原子因具有独特的空轨道而被广泛引入稠环芳烃 (PAHs) 结构中, 创造了许多性质优异的新型共轭分子, 但目前关于硼杂并苯化合物 (boraacenes) 的研究却非常有限 (图1b-d), 具有良好空气稳定性的硼杂高阶并苯更是从未被报道过。

扫一扫, 加关注

关注“南开化学”



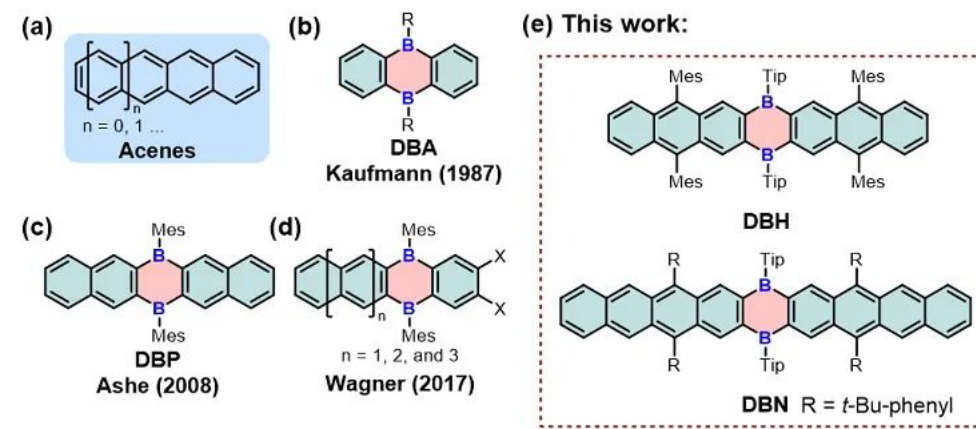


图1. 已有的硼杂并苯骨架与本文工作

近日，南开大学王小野课题组报道了空气稳定的双硼杂并七苯（DBH）以及具有更长分子骨架的双硼杂并九苯（DBN）的合成（图1e），创造了硼杂并苯类分子新的长度纪录。实验和理论计算（TD-DFT）结果表明两个分子表现出区别于传统发光材料的反Kasha发射行为（从高激发态直接发光），并且光致发光量子效率（PLQYs）高达 $98 \pm 2\%$ 。考虑到反Kasha发光材料的广泛应用，该类硼杂高阶并苯分子有望在有机光化学、光电器件、传感和生物成像等领域展现出重要的应用价值。



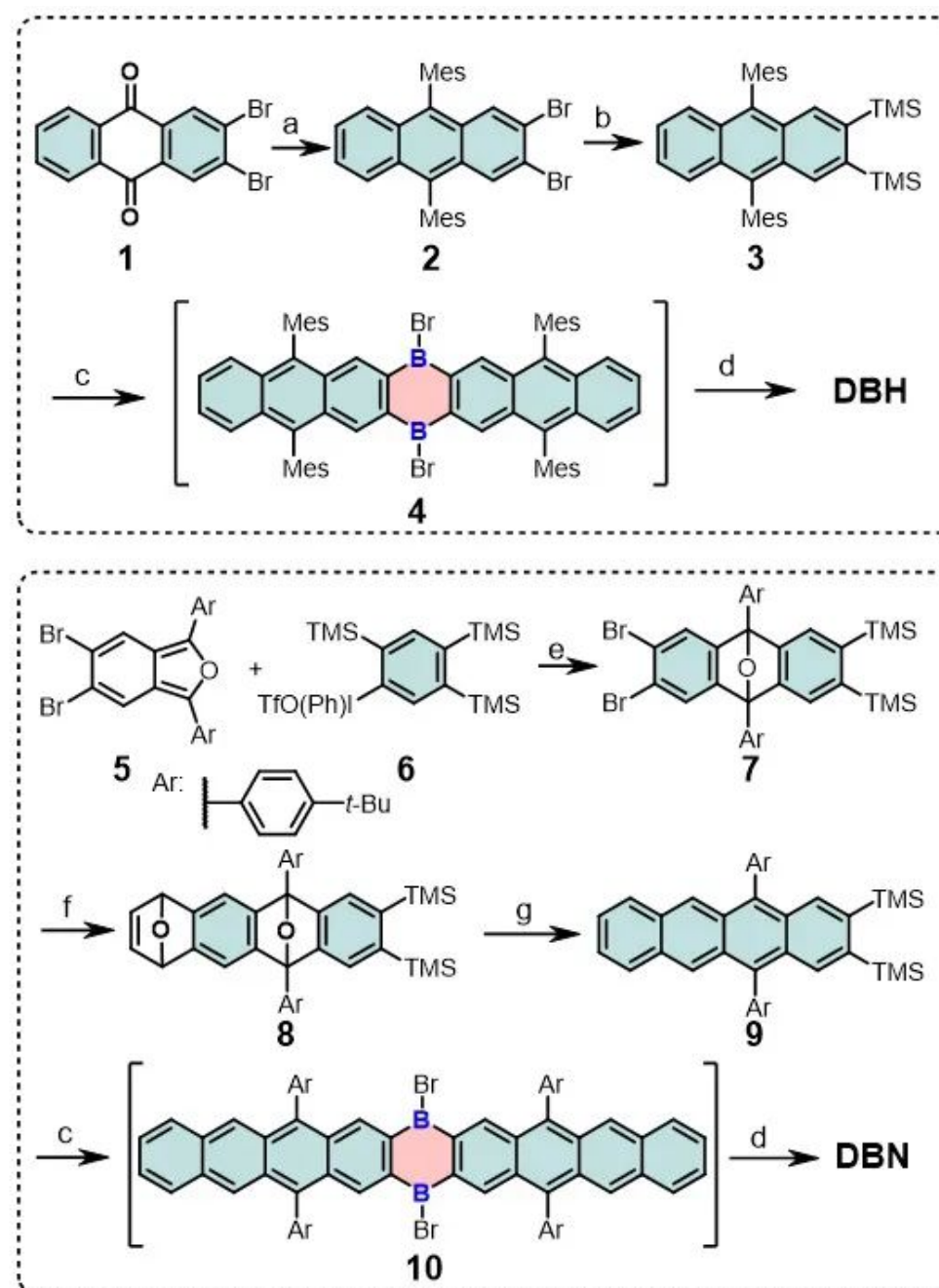


图2. DBH和DBN的合成路线。反应试剂与条件: (a) (i) MesMgBr, THF, rt to reflux, 48 h; (ii) NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, KI, AcOH, reflux, 4 h, 34%. (b) t-BuLi, TMSOTf, THF/Et<sub>2</sub>O, -120 °C, 1 h, 57%. (c) BBr<sub>3</sub>, heptane, 120 °C, 48 h, 35% for 4; 73% for 10. (d) TipMgBr, toluene, 0 °C to rt, 18 h, 65% for DBH; 31% for DBN. (e) n-Bu<sub>4</sub>NF, DCM, rt, 3 h, 66%. (f) furan, n-BuLi, toluene/THF (4:1, v/v), -15 °C to rt, 1 h, 60%. (g) LiAlH<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, Et<sub>3</sub>N, THF, reflux, 24 h, 55%.

两个分子均以经典的Si/B交换反应作为关键步骤合成, 重点在于带有邻二TMS基团关键前体的构建(图2)。在DBH的合成路线中, 作者先制备了邻二溴蒽的骨架(步骤a), 随后在低温下(-120 °C)经过一步法完成邻二TMS蒽衍生物3的合成(步骤b)。然而由于底物反应性的差异, 相同的策略并不适用于含邻二TMS基团的并四苯衍生物9的制备。因此他们选择先通过Diels-

d) 并成功得到最终产物。DBH分子表现出极高的空气稳定性，其THF溶液能够在空气下保存十天而不发生明显变化，而DBN分子则空气稳定性较差，它在空气中的半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 只有11.8 min。

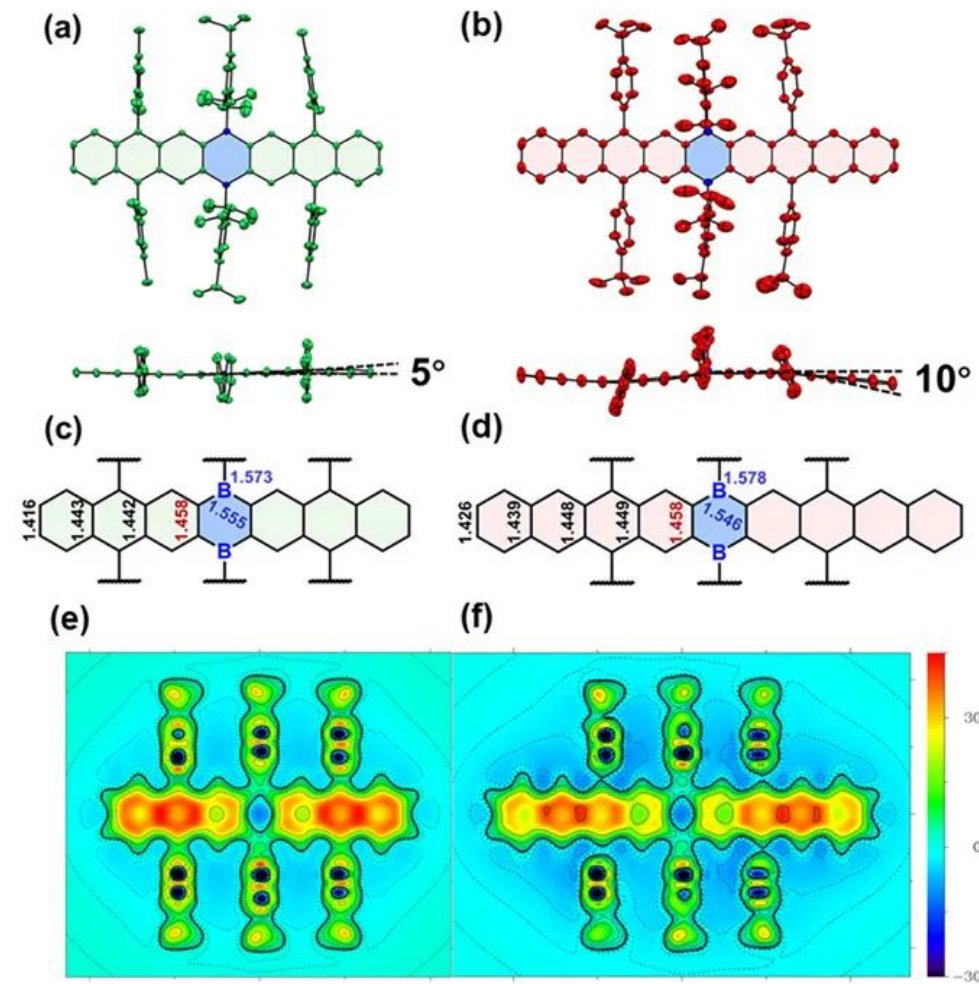


图3. DBH (左) 与DBN (右) 的 (a-b) 单晶结构、(c-d) 部分键长和 (e-f) 2D ICSS(1)zz图

DBH和DBN的结构均通过单晶X射线衍射得以确认 (图3a-b)。可以看出两个分子都有很好的刚性结构，zigzag位取代基近乎垂直于骨架平面，并且稠环数量的增多会使骨架发生轻微的扭曲。经过测量不同位置的键长，作者发现骨架中心具有4 $\pi$ 电子的C4B2环的C-B键键长 (1.55 Å) 要短于一般未成环的C-B键键长 (如三芳基硼中C-B键的键长: 1.57 ~ 1.59 Å)，同时C-C键键长 (1.46 Å) 要长于骨架中其它C6环相同位置的C-C键键长 (1.41 ~ 1.42 Å)。这表明 $\pi$ 电子能够离域在整个C4B2环上，使其呈现出反芳香性的特征 (图3c-d)。理论计算的NICS(1)zz值、ICSS(1)zz图以及ACID图也同样证明其反芳香性的特征 (图3e-f)。



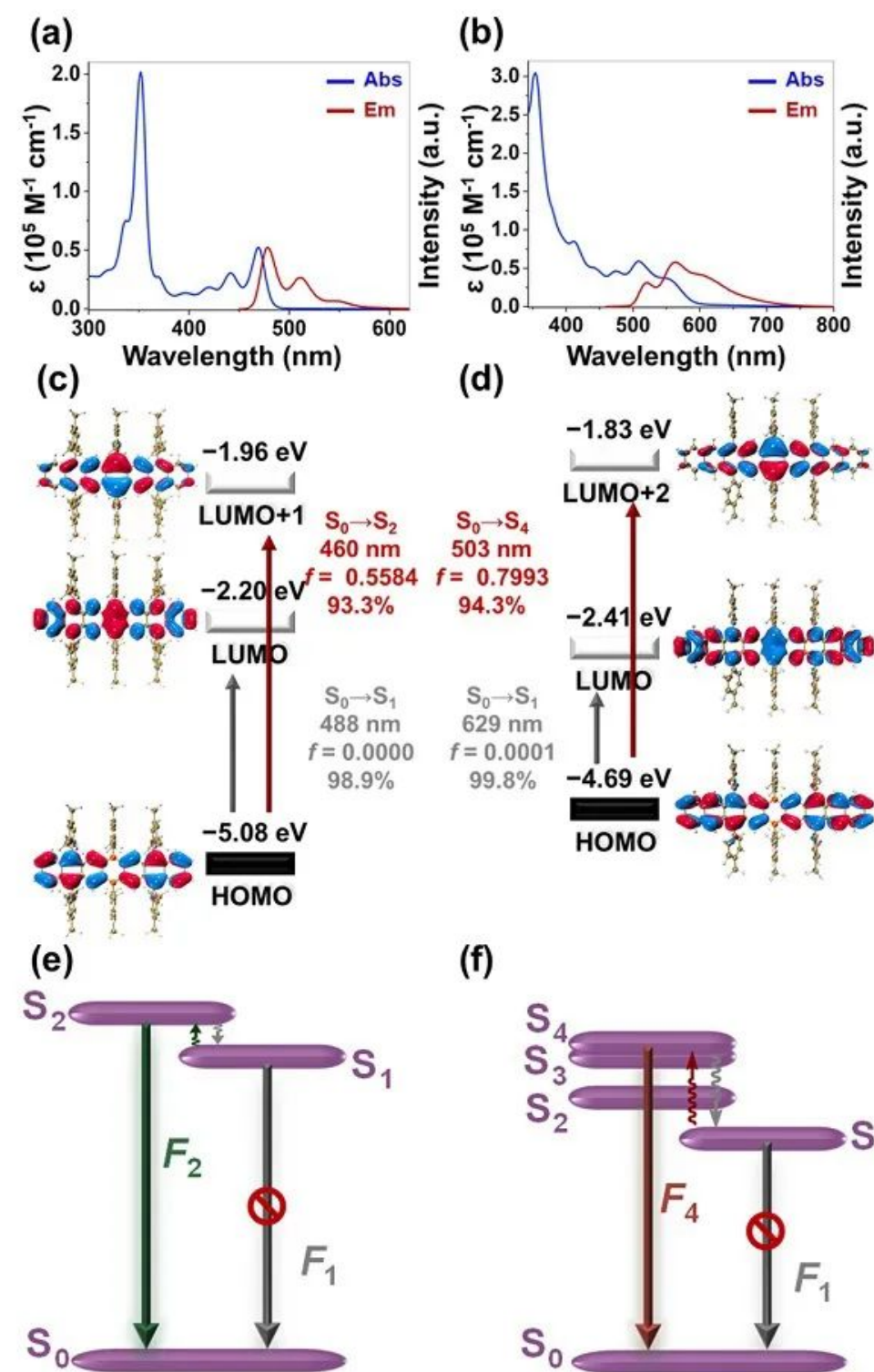


图4. DBH (左) 与DBN (右) 的 (a-b) 吸收发射光谱、(c-d) 基态TD-DFT计算的主要电子跃迁和 (e-f) 基于热活化机理的反Kasha发射示意图

DBH与DBN的低能量吸收峰主要集中在可见光区域。基态TD-DFT计算结果表明两个分子的 $S_0 \rightarrow S_1$ 都是跃迁禁阻的，DBH的主要吸收跃迁为 $S_0 \rightarrow S_2$ 跃迁，DBN为 $S_0 \rightarrow S_2$ 、 $S_0 \rightarrow S_3$ 和 $S_0 \rightarrow S_4$ 多个电子态间的跃迁（图4c-d）。另一方面，两个分子都有着与其吸收成镜像的发射光谱，PLQYs分别为 $98 \pm 2\%$ 和 $51\%$ 。分子DBH的PLQY是所有高阶并苯类分子中最高的。值得注意的是，

态 (图4e-f)。进一步的内转换速率与辐射衰减速率计算结果揭示了这一反Kasha发光现象来源于典型的热活化过程, 这也通过DBH的变温荧光光谱得到了证实。

最后, 作者以DBH分子为例, 研究了在并苯骨架上引入缺电子的硼原子对其电化学性质的影响 (图5)。循环伏安 (CV) 测试结果显示DBH具有两个可逆的还原峰 ( $E_{red1/2}$ 分别为 $-2.05$  eV和 $-2.69$  eV), 表明其优异的电子接受能力。此外, 他们对分子DBH进行了化学还原, 并原位表征了其阴离子自由基 $DBH^{\bullet-}$ 和双负离子 $DBH^{2-}$ 的电子顺磁共振波谱 (EPR) 和紫外-可见-近红外吸收光谱。理论计算与实验结果一致, 证明了 $DBH^{\bullet-}$ 的开壳层特征和 $DBH^{2-}$ 的闭壳层特征。

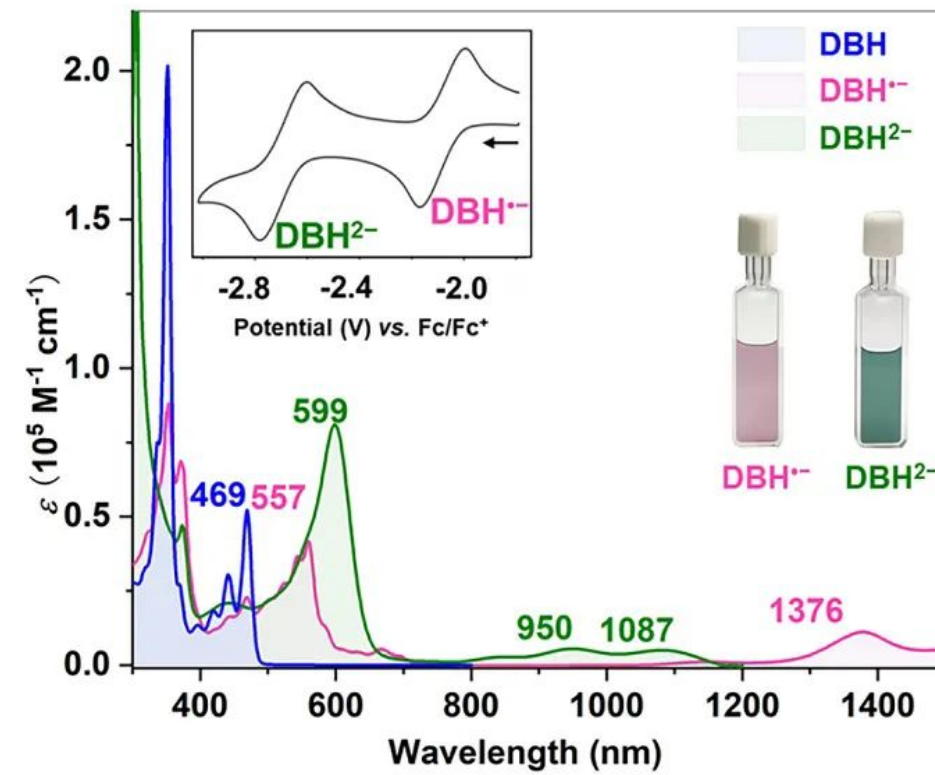


图5. DBH、 $DBH^{\bullet-}$ 和 $DBH^{2-}$ 的吸收光谱、溶液图片以及DBH的循环伏安图

综上所述, 本文设计合成了两种具有最新长度纪录的硼杂并苯结构, 并且证明了分子DBH是首个能在空气中稳定存在的硼杂高阶并苯。光物理表征与理论计算结果表明DBH和DBN均展现出区别于传统发光材料的反Kasha发射行为, 其发光经历了激子的热活化过程。这种高效的反Kasha发光机制使其PLQYs达到了 $98 \pm 2\%$ , 高于所有高阶并苯类化合物。此外, DBH还表现出独特的接受电子的能力, 并且其电子结构与光物理性质可以通过化学还原的方法得到有效地调控。考虑到该类分子独特的发光过程与反Kasha发光体系广泛的应用前景, 该工作将为未来硼杂并苯类有机功能材料的发展提供新的思路。

该工作近期发表在Angew. Chem. Int. Ed.上, 第一作者为南开大学博士研究生陈程, 通讯作者为王小野研究员。

Pushing the Length Limit of Dihydrodiboraacenes: Synthesis and Characterizations of Boron-Embedded

Cheng Chen, Ming-Wei Wang, Xing-Yu Zhao, Shuang Yang, Xing-Yu Chen, and Xiao-Ye Wang\*

Angew. Chem. Int. Ed., 2022, DOI: 10.1002/anie.202200779

### 作者简介

王小野，南开大学化学学院特聘研究员、博士生导师、独立课题组组长（PI），曾获德国洪堡基金，入选国家“四青”人才计划。2009年本科毕业于南开大学；2014年博士毕业于北京大学（导师：裴坚教授）；2014至2019年在德国马普高分子所从事博士后研究（导师：德国及欧洲科学院院士Klaus Müllen教授）。2019年加入南开大学化学学院，依托元素有机化学国家重点实验室独立开展研究工作。长期从事有机共轭分子材料的设计合成及功能器件研究，已在国际高水平学术期刊上发表论文60余篇，被引用3900余次，以第一/通讯作者发表论文29篇，包括Nat. Rev. Chem.（1篇）、Nat. Commun.（3篇）、J. Am. Chem. Soc.（8篇）、Angew. Chem. Int. Ed.（3篇）、Acc. Chem. Res.（1篇）等。



### 友情链接

[南开大学网站](#)

[相关单位网站](#)

地址：天津市南开区卫津路94号  
邮编：300071  
电话：022-23508470  
邮箱：hxyy@nankai.edu.cn



手机扫描二维码  
关注“南开化学”微信公  
众号

版权所有：南开大学化学学院版权所有

[教师办公管理系统](#) [会议室预约系统](#) [院级仪器管理平台](#) [化学学院论文评审系统](#)