
杂环连接的并苯聚合物的双自由基性质调控

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23013.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

杂环连接的并苯聚合物的双自由基性质调控。

2023年4月26日，西班牙Donostia国际物理中心Dimas G. de

Oteyza教授、王涛博士团队与其合作者，在J. Am. Chem. Soc.期刊上发表了题为 Tuning the Diradical Character of Pentacene Derivatives via Non-Benzenoid Coupling Motifs 的论文。

该工作不仅在单分子和化学键尺度上对并苯型分子的结构与性质的关联做了深入探究（如分子/轨道/波函数相位对称性、芳香性/反芳香性对分子结构轨道能量和基态的影响），同时也为设计和合成开壳层碳基聚合物提供了新的思路。

王涛、Paula Angulo-

Portugal（西班牙Donostia国际物理中心、西班牙材料物理中心）为该论文共同第一作者；Dimas G. de Oteyza（西班牙Donostia国际物理中心）、Andrej Jancarik（法国波尔多大学）、Jan Patrick Calupitan（西班牙材料物理中心）为论文通讯作者。

并苯类结构因其较窄的能隙和开壳层的特点，在有机半导体和自旋分子器件等领域颇具应用价值。然而因为其高活性，利用传统溶液方法制备长并苯结构存在困难。近年来，随着基于超高真空技术的表面合成化学的蓬勃发展，科学家们在固体表面上成功地制备出最长为并十二苯的并苯型结构。实验证明并苯的能隙并非随其结构长度的增加而线性减小，并十、十一、十二苯的能隙分别为1.2、1.1和1.4 eV，且均未表现出明显的开壳层特点，这制约了并苯结构在窄带隙半导体和自旋器件领域的应用。因此，制备窄带隙并具有双自由基性质的并苯类聚合物仍然面临挑战。

近日，西班牙Donostia国际物理中心Dimas G. de Oteyza教授、王涛博士团队与其合作者，在J. Am. Chem. Soc.期刊上发表了题为 Tuning the Diradical Character of Pentacene Derivatives via Non-Benzenoid Coupling Motifs 的论文。该工作通过Au(111)表面上的乌尔曼偶联和CH活化反应制备出四元环和五元环嵌入的多种并五苯二聚体（图1-2），并利用化学键分辨的扫描隧道显微镜和扫描隧道谱（STM/STS），在单分子水平对其结构和电子性质进行了精确表征，发现在并五苯聚合体中的特殊位点嵌入四元环可大大减小并苯结构能隙。作者结合经典的休克尔分子轨道理论以及密度泛函理论阐释了四元环的嵌入导致体系能隙减小以及出现开壳层的原因。与四元环嵌入相反，并五苯聚合体中五元环的嵌入可以削弱其双自由基特征，使其更加趋于闭壳层。该工作不仅在单分子和化学键尺度上对并苯型分子的结构与性质的关联做了深入探究（如分子/轨道/波函数相位对称性、芳香性/反芳香性对分子结构轨道能量和基态的影响），同时也为设计和合成开壳层碳基聚合物提供了新的思路。

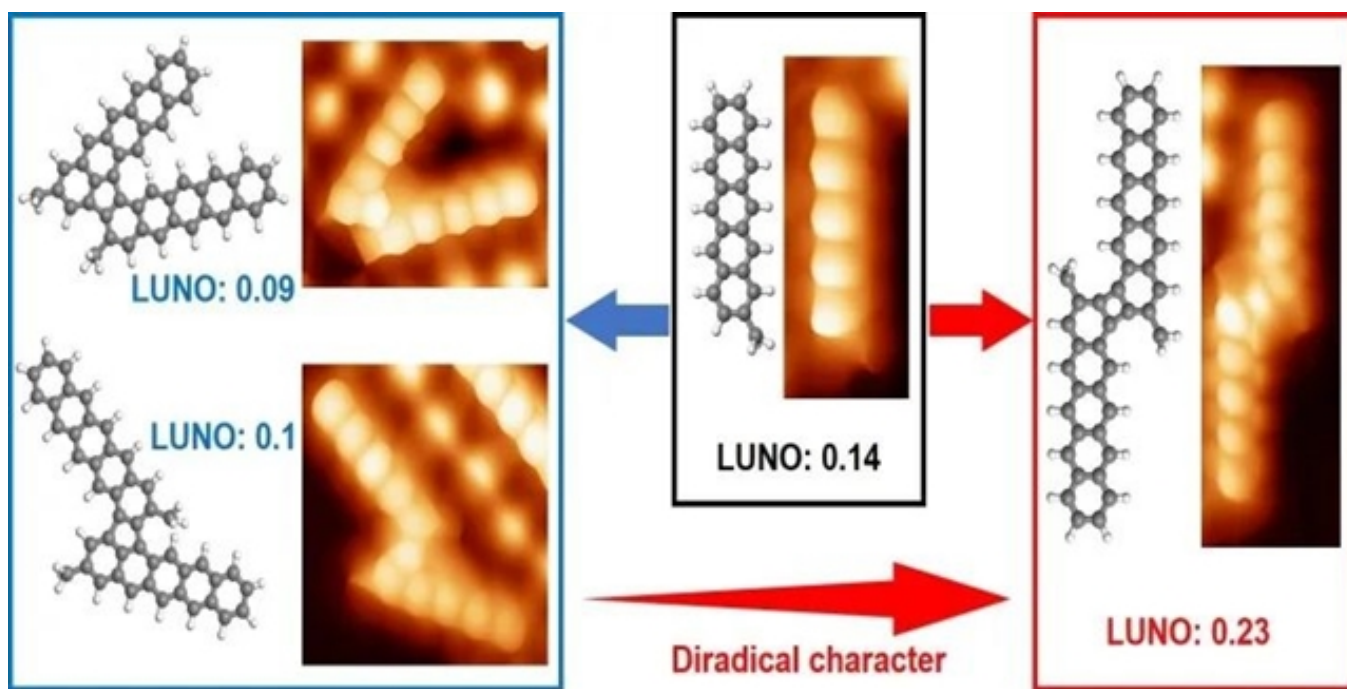


图1：含甲基的并五苯单体以及五元和四元环嵌入的并五苯二聚体的化学键分辨STM图，以及各自LUMO轨道的电子占据数（lowest unoccupied natural orbital; LUNO）。

Previous works:

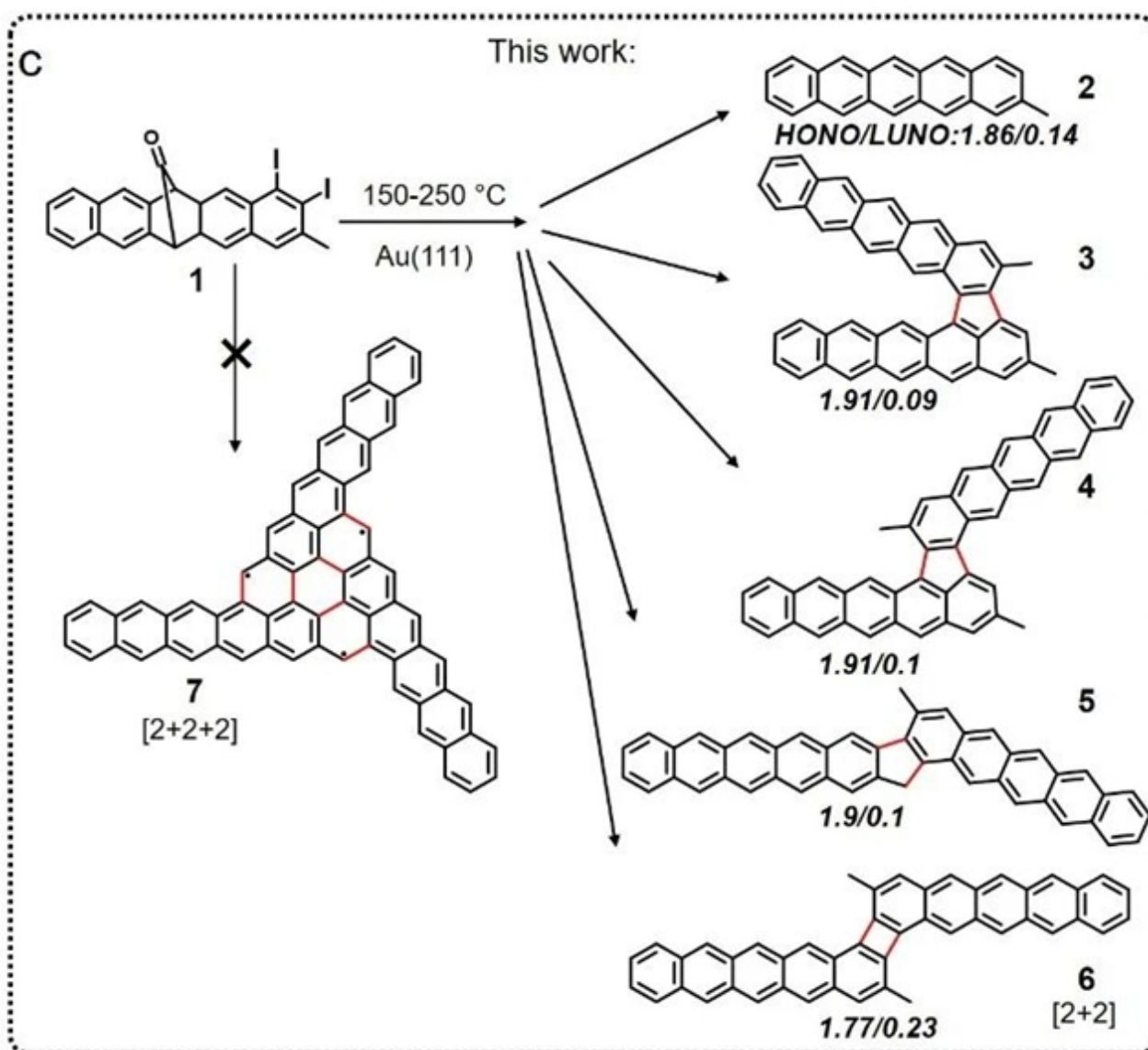
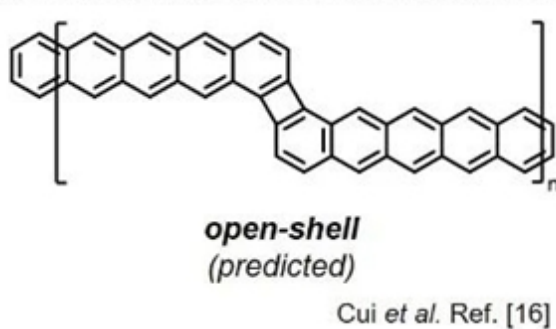
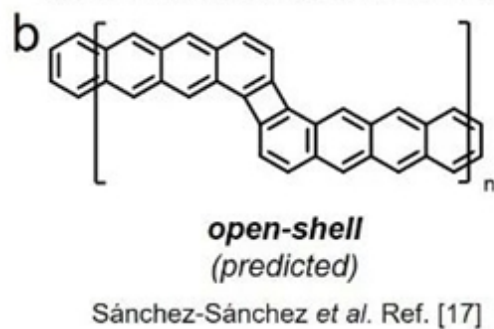
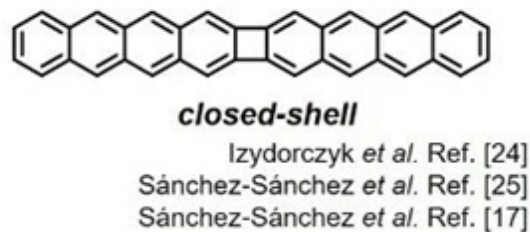
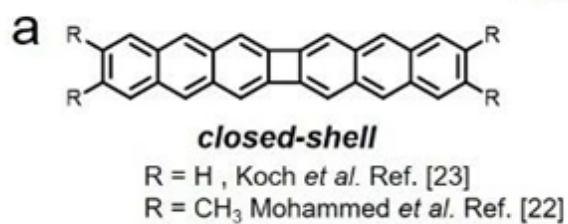


图2：(a-
b)并五苯二聚体的制备和性质预言的相关前期工作，(c)该工作中各并五苯二聚体的合成路径。

文章主要分为以下四个部分：

1. 并五苯二聚体的表面合成与产率调控

如图2-3所示，将前驱体分子1沉积在150-250度的Au (111) 表面可以得到各类五环或四环连接的并五苯二聚体2-6。其产率随温度的变化见图3g。值得一提的是四元环连接的二聚体6在较低温度下产率更高，说明其是动力学产物；而在高温下该产物产率极低，表明其热力学能量较高。

STS数据也支持这结论（图3h），产物3-5的能隙均为1.45 eV左右，而6的能隙仅为0.65 eV，说明其能量较高，稳定性较差。值得一提的是，0.65 eV的能隙远低于目前合成的所有长并苯结构（并十、十一、十二苯的能隙分别为1.2、1.1和1.4 eV）。

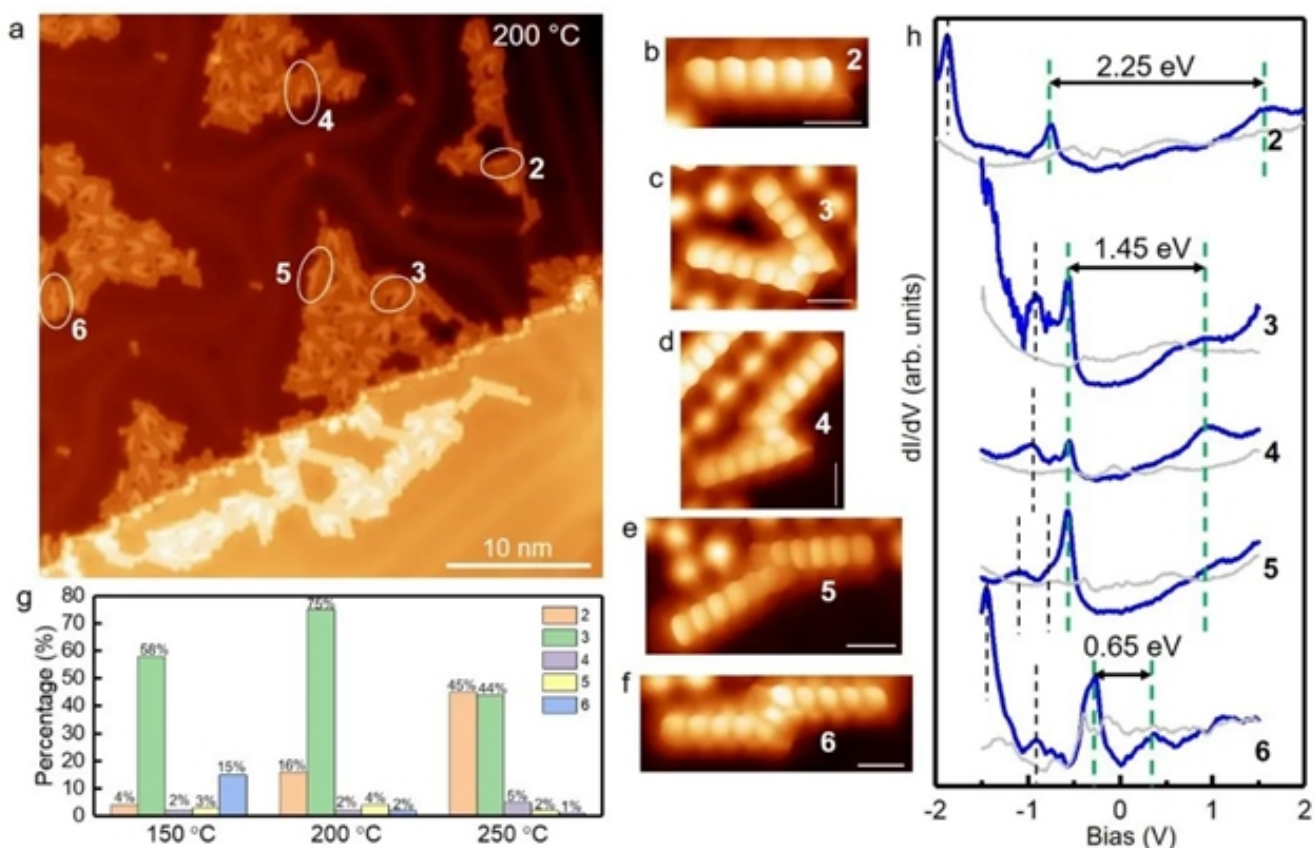


图3：Au(111)表面上合成并五苯二聚体的产率调控以及各产物的dI/dV扫描隧道谱表征。

2. 主要产物五元环连接的并五苯二聚体3的休克尔轨道理论分析和轨道电子态成像

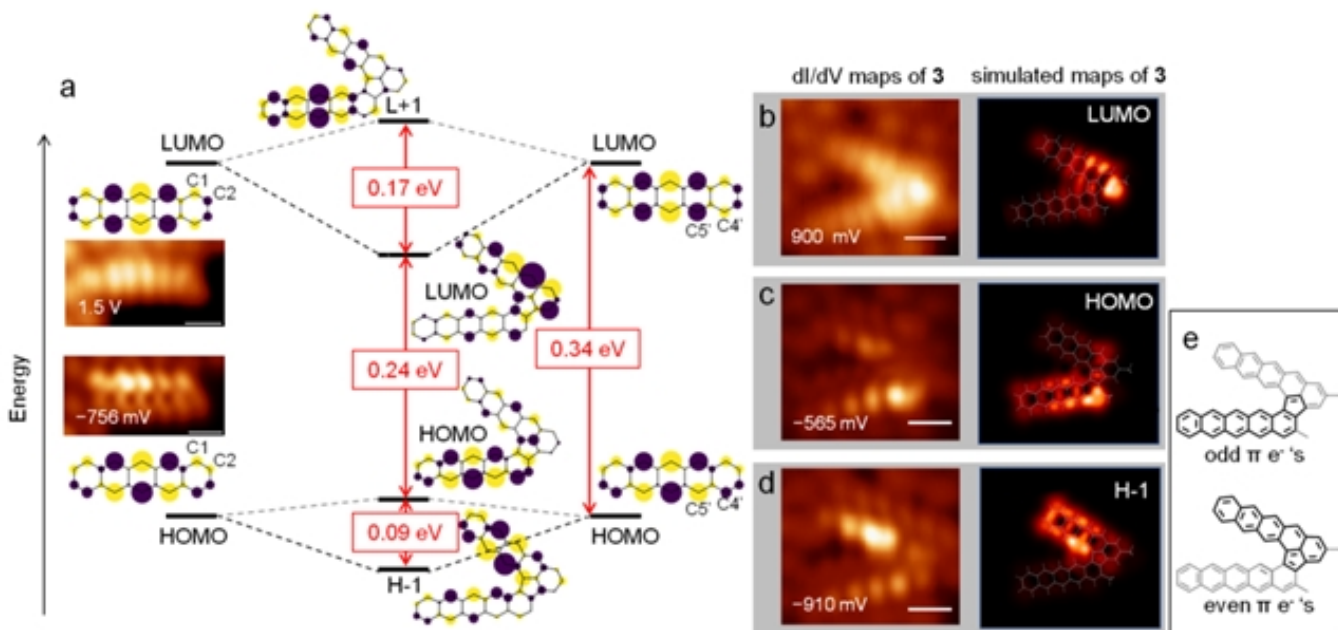


图4：针对五元环连接的并五苯二聚体的休克尔轨道理论分析和轨道电子态成像。

作者首先利用经典的休克尔分子轨道理论研究了主要产物3的电子结构。如图4a所示，单体2的两个LUMO轨道结合生成二聚体3的成键分子轨道LUMO和反键分子轨道LUMO+1，而单体2的两个HOMO轨道结合生成二聚体3的成键分子轨道HOMO-1和反键分子轨道HOMO。由于分子结构的不对称，电子难以离域到整个分子骨架上，致使前沿轨道分布集中在二聚体分子的其中一个单体上，且能隙较大。这一点可以从五元环单元的碳原子波函数相位中得到解释。由于五元环奇数环的性质，其上碳原子波函数的相位难以匹配形成成键（相位相同）亦或反键（相位相反）形式。以HOMO轨道为例，单体中C1、C2具有相同的相位而C4'和C5'具有相反的波函数相位，这样它们在形成五元环时具有相位阻挫，既不能形成成键也不能形成反键连接，因此单体轨道波函数交叠程度小，致使二聚体3的HOMO-1和HOMO的能量差较小。另外，单体轨道的弱交叠也致使二聚体3的前沿轨道主要分布在其中某个单体，而能量较低的轨道分布在电子数目为偶数的一侧（电子均可以配对；图4e）。图4b-d中基于STS的轨道成像数据完美验证了以上经典理论。类似的理论解析同样适用于五元环连接的二聚体4和5。

3. 四元环连接的并五苯二聚体6的休克尔轨道理论分析和轨道电子态成像

与五元环连接的并五苯二聚体3不同，四元环连接的并五苯二聚体6是对称结构。单体中相关碳原子的波函数相位，在形成四元环时均能完美匹配成成键或反键的形式（图5a）。如此，二聚体6的HOMO-1与HOMO、LUMO与LUMO-1的能量差均会较大，从而展现出极小的能隙。这一基于休克尔经典理论的解释同样被轨道成像数据完美验证（图5b-d）。

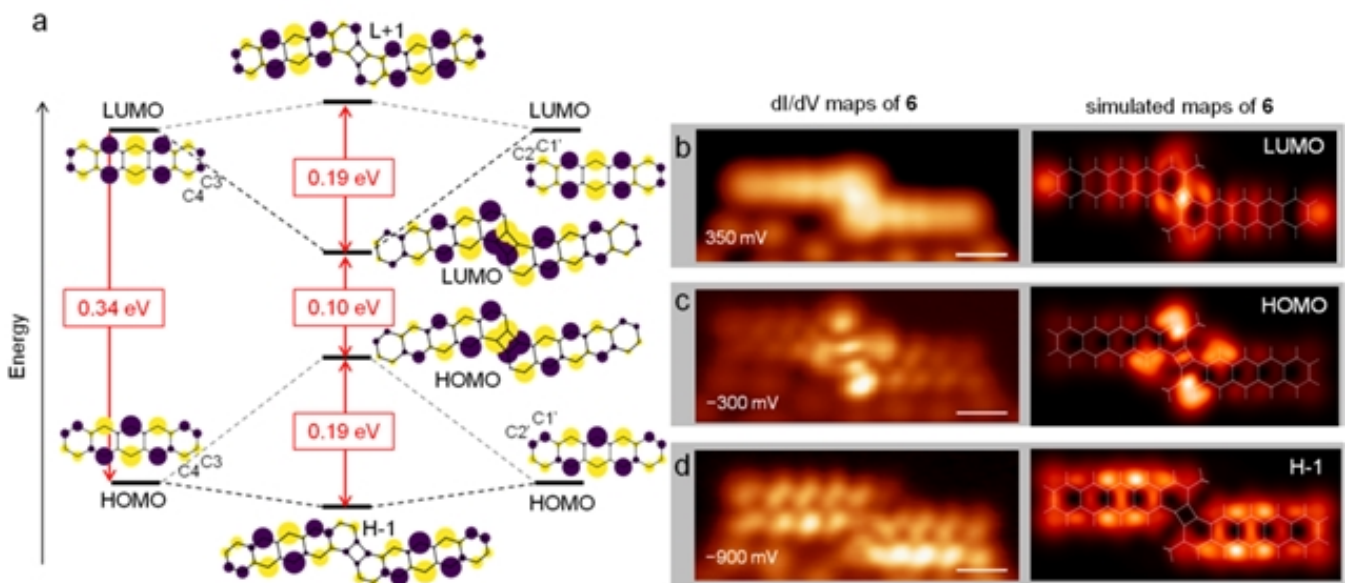


图5：针对四元环连接的并五苯二聚体的休克尔轨道理论分析和轨道电子态成像。

4. 关于反芳香性与体系开/闭壳层关系的讨论

二聚体6极小的能隙也与其开壳层性质有关。图6a-b展示了四元环（丁二烯）与二聚体6的轨道波函数对比。显而易见，二聚体6四元环部分的波函数与丁二烯极其相似，因此可以推断6保持了四元环的反芳香特性（四元环具备一定的双键特性）。然而，从图6c的键长分析得知，四元环内的双键键长与相邻苯环上zigzag边的化学键键长非常相近（1.410 vs. 1.402埃），均介于单双键之间且与苯环键长类似。这意味着该二聚体存在着两种共振结构，即图6c所示的开壳层和闭壳层结构。这一现象内在的化学基本原理是四元环反芳香性与体系开壳层的竞争与平衡（二者均会升高体系能量），二聚体为了避免过高的反芳香性，会形成开壳层共振结构与之平衡。二聚体6的开壳层基态也被DFT计算所支持。另外，作者通过CAS(8,8)的高阶算法计算得知6的LUNO值为0.27，远高于并五苯单体的0.14，即四元环的嵌入增加了并五苯的双自由基特性。与此相反，五元环连接的二聚体3-5的LUNO值为0.1左右，低于并五苯的值，即五元环的嵌入有助于增加并苯结构的稳定性，使体系更加趋向闭壳层。

最后，作者讨论了四元环嵌入的位置对并五苯二聚体基态的影响。如图6e所示，直线连接的并五苯二聚体8的闭壳层形式在四元环内不包含双键（即 电子），也就是说此时四元环并无反芳香性，因此该二聚体势必处于稳定的闭壳层基态。DFT计算得到的LUMO和HOMO电子态分布也证实了这一点（图6f），四元环上的电子态分布与反芳香的丁二烯结构完全不同，属于轴烯结构。此外，针对结构6和8的NICS计算也表明，6中的四元环具有明显的顺磁性，即反芳香性（NICS(1)=26.3），而8中的四元环NICS值趋于0，即无芳香性或反芳香性，这与其轴烯结构吻合（四环内无 电子）。（来源：科学网）



图6：四元环反芳香性与并五苯二聚体体系开/闭壳层关系的讨论。

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.3c02027>

作者：王涛等 来源：《美国化学会志》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发