双碳氢键活化环化反应助力锯齿型类石墨烯分子的高效构筑

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/23054.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！

双碳氢键活化环化反应助力锯齿型类石墨烯分子的高效构筑。2023年5月1日，四川大学化学学院的游劲松教授团队与重庆大学化学化工学院的蓝宇教授团队合作在Nature Synthesis期刊上发表了一篇题为Programmable zigzag π-extension toward graphene-like molecules by the stacking of naphthalene blocks的研究论文。

该研究提出了一种基于碳氢键环化反应实现精准可控的锯齿形类石墨烯分子的高效构筑及定向π-拓展的合成策略。论文工作以1-萘酮类化合物为底物，通过与丁炔二酸酯的顺序C2?H和C8?H活化/环化反应，可以实现沿着萘结构单元的高效构筑并沿着酮烷基链方向迭代延伸，进而实现锯齿形π体系拓展。该策略为可控合成结构多样的锯齿型类石墨烯分子提供了一种简洁、高效的合成途径。

论文通讯作者是游劲松、蓝宇，第一作者是尹江亮、李健。

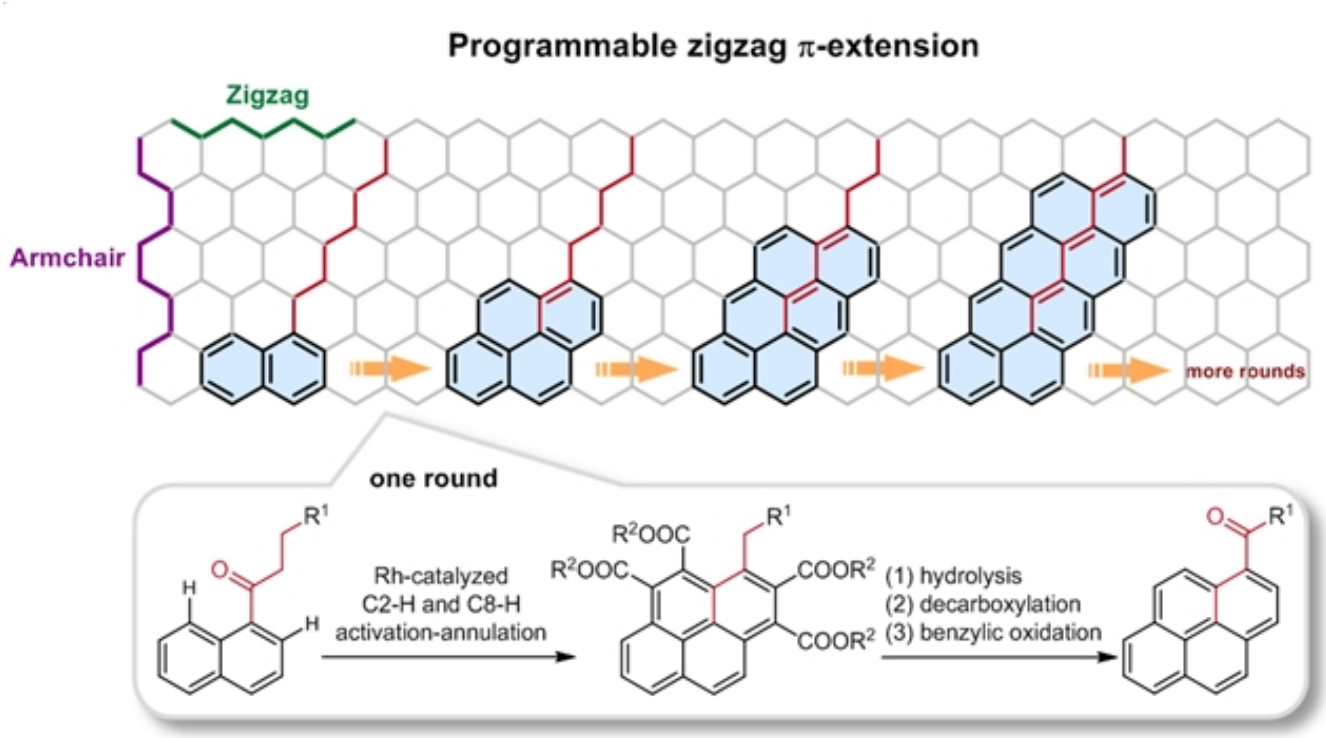


图1：锯齿型边缘类石墨烯分子的合成。

类石墨烯分子(GLMs)通常具有优异的光、电、磁等性质，被广泛应用于有机电子器件、传感器、催化和能量存储与转化等多个领域。类石墨烯的性质主要由其边缘形状来决定。具有锯齿型(Zigzag)边缘结构的GLMs通常有自旋极化电子边缘态，而椅型(Armchair)边缘的GLMs却完全不同(图1)。经过多年的发展，具有椅型边缘GLMs的合成策略已较为成熟，但是具有锯齿型边缘GLMs的合成却仍然面临较大挑战。Scholl反应是合成GLMs的一种常用方法，但该反应通常导致椅型边缘结构的产生。酸促进的芳香醛的分子内还原环化反应是构筑锯齿型边缘GLMs的一种有效策略，但该策略需要使用高度预活化的底物，限制了它的普适性和灵活性。因此，发展具有一定普适性的锯齿型边缘GLMs的高效合成策略是有机合成化学中一项极具挑战的研究工作，对基于多环芳烃的有机功能材料的开发具有重要意义。

近年来，四川大学游劲松教授团队基于酮羰基的弱配位能力及酮-烯醇互变现象，已经发展了一系列具有鲜明研究特色的烷基芳基酮与炔烃之间的C?H键活化/环化反应，构筑了结构多样的纯碳及氧鎓掺杂的多环芳烃(Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 12371;Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58, 302;Nat. Commun., 2019, 10, 5664;Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 13094;Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 4286;Nat. Commun., 2014, 5, 5030)。通过逆合成分析，游劲松教授团队提出，利用丁炔二酸酯作为C2合成单元，通过萘酮类衍生物与丁炔二酸酯之间的顺序C2?H和C8?H活化/环化反应，在酮烷基链方向构筑萘结构单元，并经进一步的水解、脱羧和苄位氧化实现萘的迭代生长，进而程序式地扩展锯齿型π共轭体系(图1)。

作者通过对催化剂、氧化剂、添加剂、溶剂及温度等反应条件的筛选，成功实现了萘乙酮与丁炔二酸二甲酯的顺序碳氢键活化/环化反应(图2)。该反应对具有良好的官能团容忍性和底物普适性，对含有卤素、羰基、胺基和甲氧基等各类取代基的芳香酮类底物都能很好地兼容。具有长烷基链的1-萘酮也能够顺利地进行反应，这为进行程序化扩展锯齿型π共轭奠定了基础。

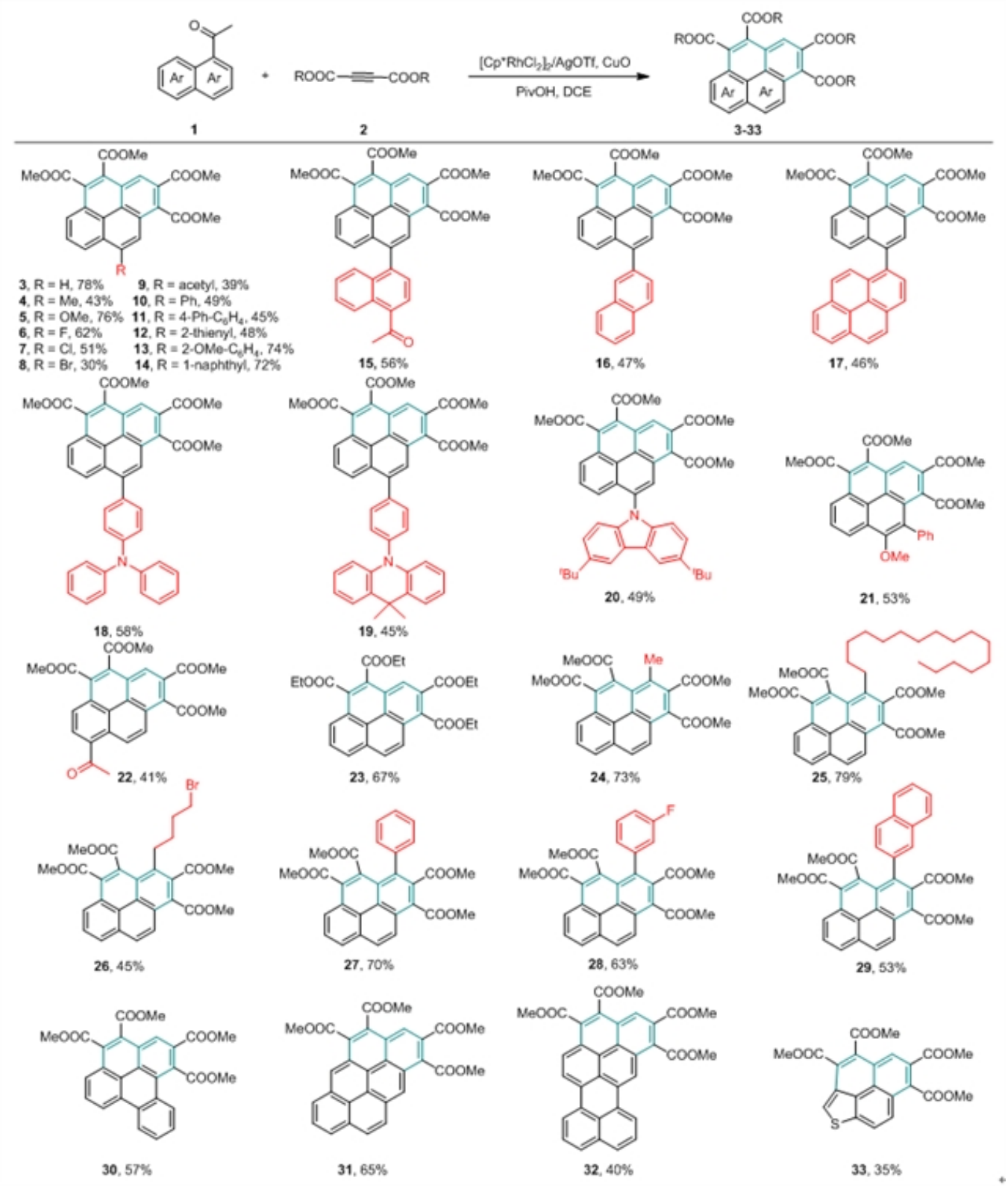


图2：底物扩展。

通过一系列的控制实验和DFT计算(由重庆大学和郑州大学蓝宇教授团队完成)，作者提出了该反应的可能路径，即串联的[4+2]/[4+2]C?H键活化/环化反应(图3)。值得注意的是，传统的芳香酮类与炔的碳氢键活化/环化反应通常经过亲电加成或还原消除生成茚醇、富烯和吡喃鎓等产物，

而该反应经过芳香酮的C(sp3) – H的环化实现萘结构单元的构筑与定向生长。

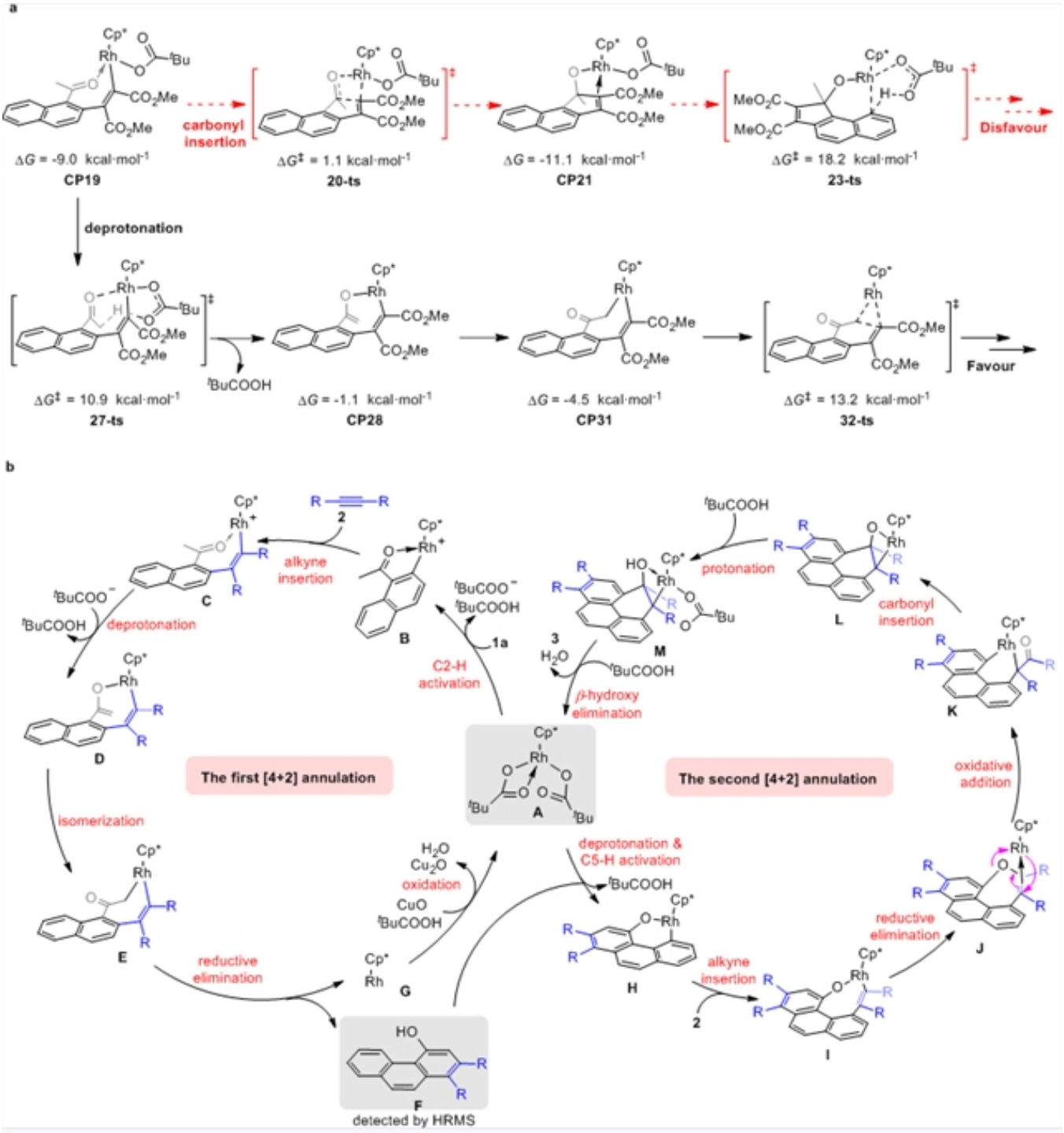


图3：可能的反应机理。

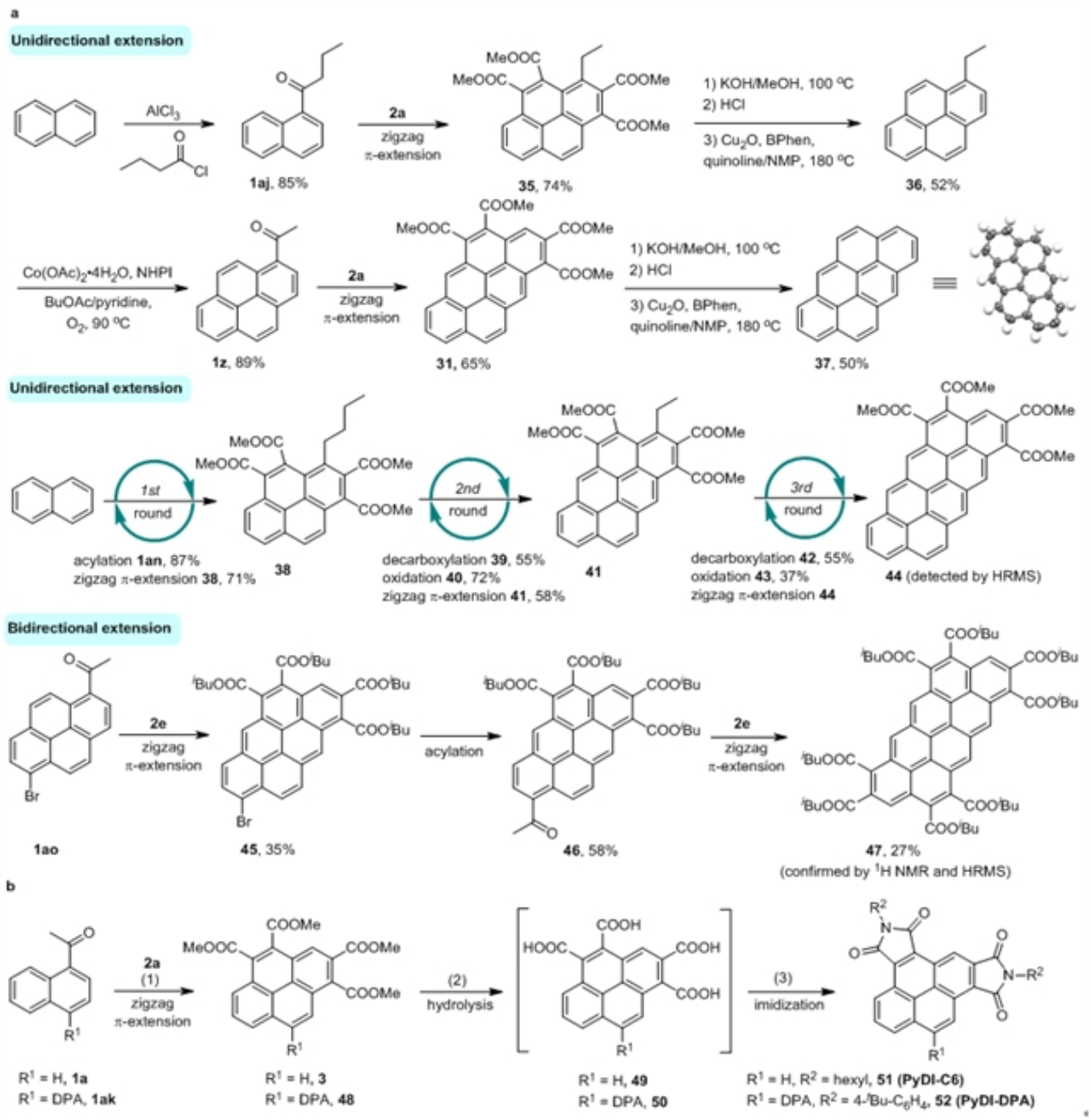


图4：锯齿型π共轭体系的延伸和产物转化。

作者使用萘作为起始底物，经过两次的迭代，顺利得到了蒽嵌蒽产物的构筑(图4)。为了得到更大共轭度的产物，作者在萘上引入己酰基，经过三次迭代，能够得到四层萘拓展的产物44。但是，该产物在常用有机溶剂中溶解度较差，难以分离纯化及鉴定。为了解决这一问题，作者提出了双向增长策略。同时，通过使用长支链烷基酯，增加产物溶解性，成功得到了四层萘扩展的产物47。该产物能够被NMR表征，这为实现具有更大共轭度的类石墨烯分子甚至石墨烯纳米带的合成奠定了化学基础。这些产物分子经过简单的水解、缩合能够得到一类新颖的酰亚胺结构51和52。作者对这两类分子进行了有机薄膜晶体管(OTFT)和热激活延迟荧光(TADF)等性能测试，展示了该策略在制备高性能OTFT和OLED材料中的潜力。

该工作得到了自然科学基金(22031007)和中国博士后国际交流计划派出项目(20190088)的支持。(来源：科学网)

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s44160-023-00306-6

作者：游劲松等 来源：《自然-合成》

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转发