

艾香宁,郭昊炜,田伟顺,等.基于并环戊二烯萘近红外染料的合成与表征[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2024,39(4):117-124.doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2024.04.014

AI X N, GUO H W, TIAN W S, et al. Synthesis and Characterization of Near-infrared Dyes Based on Pentaleno-naphthalene[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2024, 39(4): 117-124. doi: 10.13582/j.cnki.1672-9102.2024.04.014

基于并环戊二烯萘近红外染料的合成与表征

艾香宁,郭昊炜,田伟顺,曾望东*

(湖南科技大学 材料科学与工程学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:为解决多环芳烃因其刚性结构导致分子修饰困难,溶解度差,从而限制其应用和发展的问題,提出一种新型的、溶解性能优异的推拉结构多环芳烃材料制备与表征方法.以 1,8-二溴萘和 4-叔丁基苯硼酸单体为起始原料,通过一系列偶联、溴化、傅-克烷基化等反应合成一种新型并环戊二烯萘(PN-2CN)分子,并对其进行结构表征和光学性能研究.结果表明:所设计的分子在近红外吸收区域有优异的光学性能.期望在目前已知的多环芳烃性质的基础上,开发所设计的分子在有机功能材料方面的应用.

关键词:近红外染料;多环芳烃;有机功能材料

中图分类号:O625

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2024)04-0117-08

Synthesis and Characterization of Near-infrared Dyes Based on Pentaleno-naphthalene

AI Xiangning, GUO Haowei, TIAN Weishun, ZENG Wangdong

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: As the structure of near-infrared dyes is rigid, the molecular modification is difficult and the solubility is poor, which limits its application and development, and based on this, a novel push-pull PAHs with excellent solubility was prepared and characterized. Using 1,8-dibromonaphthalene and 4-tert-butylbenzeneboronic acid monomers as starting materials, a novel pentaleno-naphthalene (PN-2CN) molecule is synthesized through a series of reactions such as coupling, bromination and Friedel-Crafts alkylation, and its structural characterization and optical properties are studied. The molecules designed in this project have excellent optical properties in the near-infrared absorption region. It is expected to develop the application of the designed molecules in organic functional materials on the basis of the known properties of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Keywords: near-infrared dyes; polycyclic aromatic hydrocarbons; organic functional materials

非金属有机功能染料具有许多潜在的优点,如重量轻、成本低、易加工、色彩鲜艳和透明等,引起人们的广泛关注.近红外染料是一类非常重要的非金属有机功能染料,它主要是指化合物的紫外吸收波长在近红外区域的染料.近红外染料因其良好的光学性能以及显著的电学性质,具有重要的应用前景,因此,人们

收稿日期:2022-03-02

基金项目:湖南省“百人计划”海外优秀人才专项资助(481801);湖南省重点研发计划项目资助(2022GK2035);国家自然科学基金面上项目资助(22175061);湖湘高层次人才聚集工程-创新人才资助项目(2021RC5009)

*通信作者, E-mail: wangdong.zeng@hnust.edu.cn

将其应用在光学数据存储、光动力治疗、生物成像、太阳能电池、激光打印机和非线性光学器件等领域^[1-4].传统的具有大型共轭体系的近红外吸收化合物如花菁、酞菁、多环芳烃和卟啉类染料,由于其最高占据分子轨道(HOMO)能级较高,稳定性较差^[5-11].一些稳定的近红外染料如罗丹明、阴丹士林、金属酞菁和BODIPY的衍生物已经得到广泛应用^[12-17].

多环芳烃具有非常优异的化学及光学稳定性,使其在有机功能染料化学中扮演着重要的角色.然而,在对多环芳烃的研究过程中发现,随着多环芳烃体系中共轭 π 体系的不断扩大,多环芳烃染料表现出溶解性差、化学稳定性差等问题.为了对具有大 π 共轭体系的多环芳烃分子的进一步官能化提供许多修饰位点,可以在多环芳烃的不同位点引入不同种类的官能团进行取代,取代基的性质以及取代的位点不同都会对化合物的溶解性能、光学性能(如吸收波长、最高占据分子轨道/最低未占分子轨道(HOMO/LUMO)能量和空间构象等)产生巨大的影响.通过在多环芳烃体系中引入官能团的方式,提供了许多可加以修饰的功能性多环芳烃发色团,可以被功能化以达到期望的目标.

在多环芳烃中,花分子具有410 nm左右的强吸收带,接近卟啉的Soret(420 nm)带,并且花基染料具有优良的光物理性能如高消光系数,高荧光量子产率,以及优异的化学、热和光化学稳定性.事实上,基于花的染料已经成功地应用于有机光电和近红外染料领域.几种有机近红外染料的结构如图1所示.多嵌萘类近红外染料APMI-N, APMI-K(图1a)的吸收波长可达796, 787 nm,两者具有紧密的共轭性和良好的溶解性^[18].2012年,ZEGN等^[11]设计合成的卟啉类近红外染料(图1b)在533, 780 nm处有2个主要吸收带,在669, 897 nm处有2个弱吸收带,这是由于 π 共轭的扩展,使分子表现出在远红外/近红外区域的强单光子吸收,同时,电化学分析显示分子具有可逆的氧化还原性质.2017年,ZENG等^[19]设计一种环戊环稠合的花结构单元,其中花结构单元的bay-位置有1个被2个取代基取代的 sp^3 碳原子.基于此,该课题组合成了从四萘嵌苯到十二萘嵌苯(CP-QR, CP-HR, CP-OR, CP-DeR和CP-DoR)(图1c)等一系列可溶且稳定的稠合多嵌萘分子.结构单元花分子的骨架呈矩形,具有一对平行的扶手椅边缘和一对平行的锯齿形边缘,是扶手椅形多环芳烃分子的模型化合物.随着链长的不断增加,其化合物的吸收光谱迅速红移到近红外区域.同时,从CP-HR分子开始,在吸收光谱的最低能量边缘观察到1个弱吸收峰,这就表明从CP-HR开始,这类花基分子可能具有开壳双自由基特性.2013年,SUN等^[20]通过不同的合成方法制备2种可溶且稳定的Z型并七苯(Dibenzoheptazethrene)(图1d)异构体DBHZ1和DBHZ2.DBHZ1在氯仿溶液中呈蓝色,其吸收光谱显示出一个典型的p带,最大吸收峰在687 nm,在628 nm处有1个弱吸收峰,这在许多闭壳体系如多嵌萘和并苯分子中很常见.DBHZ2在氯仿中呈石灰色,溶液显示出单线态双自由基分子的典型吸收特征,在804 nm处有强烈吸收峰,在较短波长范围有几个较弱吸收峰,在高达850 nm的更长波长处也可以观察到弱吸收峰,表现出强烈的单光子吸收(OPA)和大的双光子吸收(TPA),DBHZ2在可见光区具有强烈的近红外吸收和弱吸收,符合近红外染料许多技术应用的标准.ZENG等^[21-22]还合成了一种双排Z型并七苯衍生物(Super-heptazethrene, SHZ)和双排Z型并九苯衍生物(Super-octazethrene, SOZ)(图1e),随着Z型并苯分子共轭体系的不断扩大,其双自由基指数也随之增加,化合物在共振过程中能恢复更多的全苯结构,其分子在基态下的双自由基特征指数高达0.71.根据Clar六隅体法则,多环芳烃的共轭长度增大,全苯结构(即六隅体)的比例逐步减小,多环芳烃体系的反应活性增大,分子稳定性变差.因此,要想成功制备并分离出目标分子,需要在自由基活性位点引入大位阻基团或吸电子基团以增加分子的稳定性.成功合成的SHZ分子在675 nm处有最大吸收峰,在908, 1 038 nm处有2个较弱的吸收峰,这种类型的能带结构类似于其他单重态双自由基.SOZ分子的吸收光谱在560, 820 nm处具有最大吸收峰的吸收带,在1 005, 1 155 nm处有2个弱吸收峰.因此,本文设计并合成一种新型并环戊二烯萘(PN-2CN)分子并对其结构和性能进行表征与测定.试验结果表明:该分子具有良好的溶解性和稳定性,其光学性能优异,在近红外区域有较宽的吸收,同时具有独特的电子和光学性质,希望可以应用于近红外染料领域.

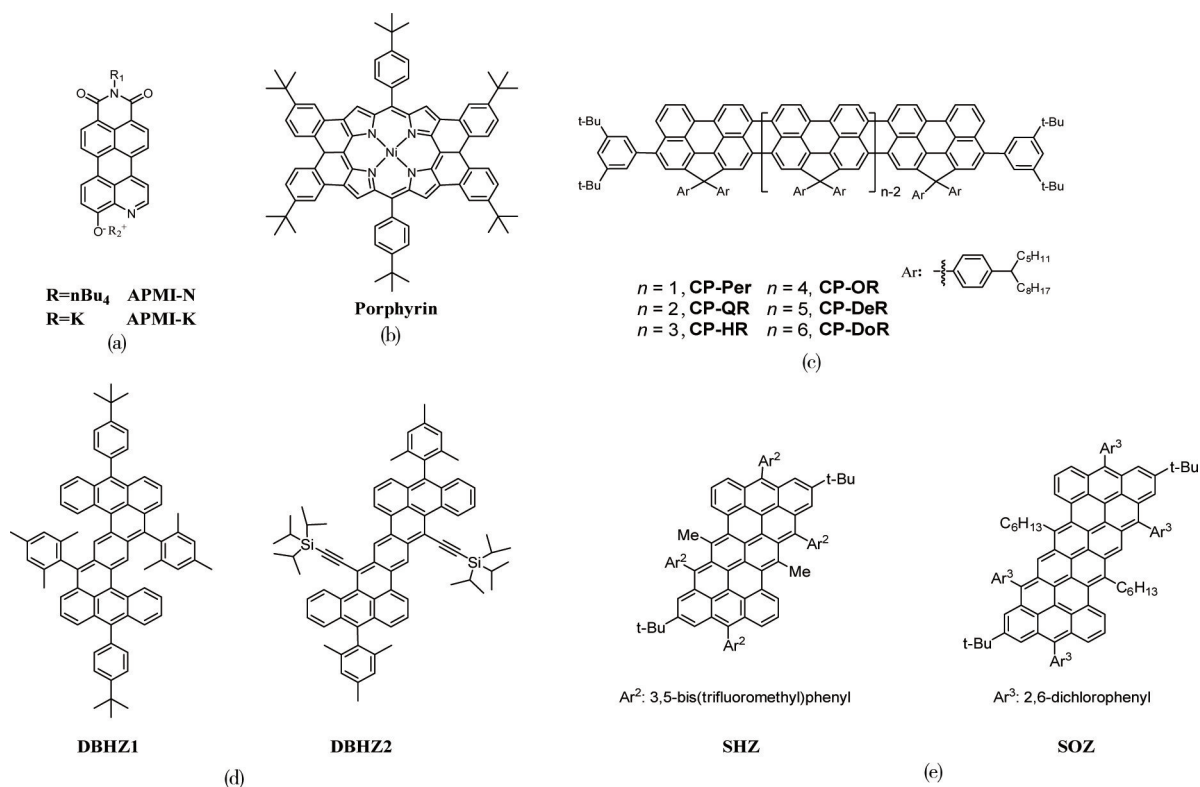


图1 几种有机近红外染料结构

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

采用 Bruker AV-II 500 MHz 核磁共振光谱仪测定中间产物及目标分子的¹H NMR,选择溶剂峰如氘代氯仿(CDCl₃)作为参照.目标分子的吸收波长范围由 Lambda 35 紫外可见分光光度计测定,高分辨质谱由 Bruker Ultrafle Xtreme 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪获得,结构由 Agilent Technologies 单晶衍射仪准确测定.试验所用试剂均为分析纯.

1.2 合成

本文合成并表征一种新型 PN-2CN,PN-2CN 的分子骨架是通过多次偶联反应、溴化反应、区域选择性环化和氧化脱氢反应形成.PN-2CN 分子的合成路线如图 2 所示.以四(三苯基膦)钯作为催化剂的 Suzuki 偶联反应得到化合物 1,对于反应中的钯催化剂、反应溶剂、反应时间、反应温度以及碱性环境的选定,尝试多种条件;N-溴代丁二酰亚胺无法将化合物 1 溴化,最终采用液溴参与反应以较高产率得到溴化物 2;中间体小分子化合物 3 可由两步反应合成^[23],合成过程极为困难,较长的反应时间以及反应体系对空气的高敏感性是操作难点;两步正丁基锂拔溴上醛基反应的关键是反应体系要求严格的无水无氧,其中在合成化合物 5 的过程中,经过不同摩尔比的试验探索,只有在过量化合物 2 参与的前提下才能成功制备出化合物 5;化合物 5 经 BF₃·Et₂O 介导的傅-克(Friedel-Crafts)烷基化反应后,当以甲苯、1,2-二氯乙烷或四氢呋喃作为反应溶剂,四氯苯醌或多倍摩尔量的 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌为氧化剂进行脱氢氧化时,反应体系会出现不反应甚至被分解的情况,仅在二氯甲烷作为反应溶剂,采用 2 倍摩尔量的 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)对前体分子进行脱氢氧化,才成功制备出 PN-2CN 分子.

1.2.1 化合物 1 的合成

在带有回流装置的 250 mL 双口圆底烧瓶中加入 1,8-二溴萘(15.0 g,0.052 mol)、4-叔丁基苯硼酸(28.0 g,

0.157 mol)和碳酸钾(21.7 g, 0.157 mol), 并加入水(30 mL)、四氢呋喃(75 mL)和甲苯(75 mL), 在氮气保护下, 加入四(三苯基膦)钯(3.8 g, 0.003 3 mol), 得到的混合物在氮气保护下搅拌回流 19 h. 反应结束后, 反应液冷却至室温, 去除水层, 收集有机层, 用二氯甲烷萃取后减压浓缩得到粗产品, 粗产品通过硅胶柱层析分离得到的化合物 1 为白色固体粉末, 产率为 68%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.91(d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.53(t, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.38(d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.96(t, $J = 11.5$ Hz, 8H), 1.20(s, 18H).

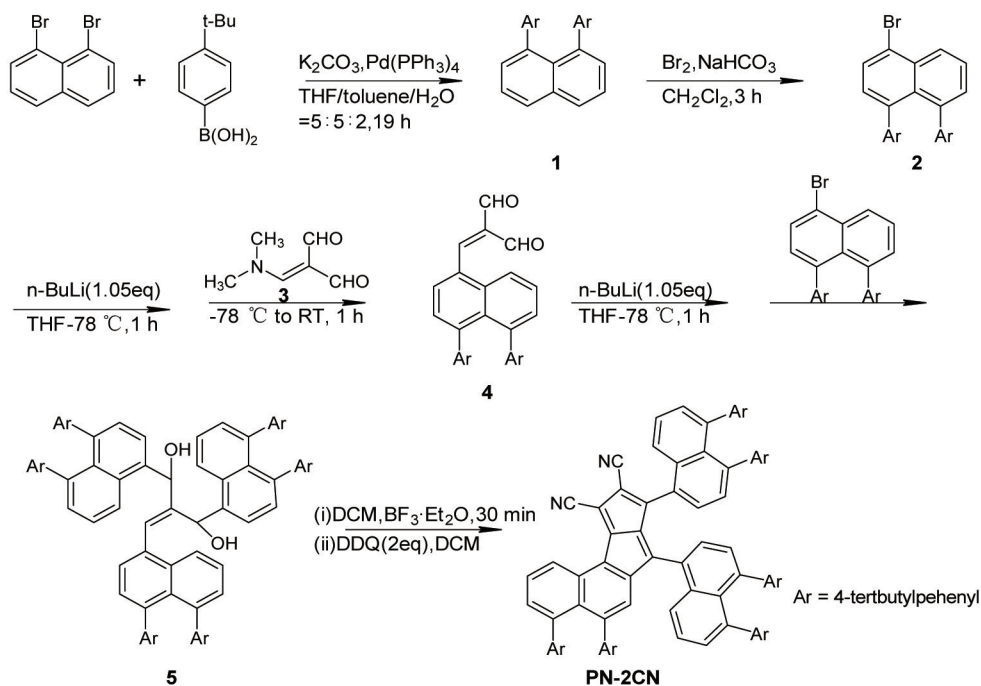


图 2 PN-2CN 分子的合成路线

1.2.2 化合物 2 的合成

在 250 mL 圆底烧瓶中加入化合物 1 (15.0 g, 0.038 mol) 以及二氯甲烷 (100 mL), 在 0°C 下搅拌. 将液溴 (6.7 g, 0.042 mol) 稀释在二氯甲烷 (20 mL) 中, 缓慢滴加到圆底烧瓶内, 反应液在室温下搅拌 3 h. 添加碳酸氢钠水溶液淬灭反应, 除去水层, 收集有机层, 用二氯甲烷萃取后减压浓缩得到粗产物, 粗产物通过硅胶柱层析分离得到的化合物 2 为白色固体粉末, 产率为 86%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.38(d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.84(d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.62(t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.43(d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.20(d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.93(dt, $J = 24.9, 6.6$ Hz, 8H), 1.20(s, 18H).

1.2.3 化合物 3 的合成

在带有回流冷凝器的 250 mL 圆底烧瓶中, 在氮气保护下, 将溴乙酸 (3.2 g, 23.0 mmol) 溶于 N, N-二甲基甲酰胺 (8.1 mL, 105.8 mmol) 中, 反应瓶冷却至 0°C , 在 0°C 下滴加三氯氧磷 (7.2 mL, 78.2 mmol), 得到的混合物在 80°C 下反应 1 h, 在 95°C 下反应 1 h, 在 105°C 下反应 1 h, 反应结束后, 反应液冷却至室温, 然后依次加入氢溴酸 (5.3 mL, 46.1 mmol) 和四氢呋喃 (65 mL), 搅拌 2 h. 在氮气保护下, 在原反应瓶中加入大量的四氢呋喃洗涤产物, 洗涤完的中间产物干燥后为米白色固体. 在氮气保护下加入碳酸氢钾 (3.9 g, 39.0 mmol)、无水乙醚 (40 mL) 和无水甲醇 (16 mL), 得到的反应液在室温下搅拌 2 d. 反应结束后用二氯甲烷萃取, 减压浓缩得到粗产品, 粗产品通过硅胶柱层析分离得到的化合物 3 为黄色液体, 放入冰箱内低温冷藏后变为黄色固体, 产率为 48%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 9.52(s, 2H), 7.66(s, 1H), 3.43(d, $J = 3.5$ Hz, 6H).

1.2.4 化合物 4 的合成

在真空泵抽气状态下用加热枪加热 50 mL 双口瓶, 除去双口瓶内残余的水分与氧气, 在氮气保护下,

保持鼓气状态向反应瓶内加入化合物 2 (707.2 mg, 1.5 mmol). 采用干燥的四氢呋喃 (15 mL) 作为反应溶剂, 保持反应体系彻底的无水无氧并始终保持氮气氛围. 低温反应器提前降温至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应瓶保持低温 30 min 后, 逐滴缓慢加入正丁基锂 (1.0 mL, 1.6 mmol), 在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 30 min. 另取 25 mL 小双口瓶, 保持无水无氧环境并在氮气保护下往瓶内加入化合物 3 (381.4 mg, 3.0 mmol), 加入干燥的四氢呋喃 (5 mL) 溶解化合物 3, 然后将该溶液加入 50 mL 反应瓶内, 反应体系缓慢升温至室温. 反应结束后, 加入水 (6 mL) 淬灭反应, 反应液用二氯甲烷萃取, 用无水硫酸钠干燥粗产物, 粗产物通过硅胶柱层析分离进行纯化得到的化合物 4 为浅黄色固体, 产率为 43%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 10.25 (s, 1H), 10.15 (s, 1H), 9.13 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 1H), 7.68 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 1H), 7.57 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H), 7.52 (d, $J = 5.95\text{ Hz}$, 1H), 7.44 (d, $J = 7.4\text{ Hz}$, 1H), 6.97 (dt, $J = 22.4, 8.5\text{ Hz}$, 8H), 1.20 (s, 18H).

1.2.5 化合物 5 的合成

在真空泵抽气状态下用高温加热枪加热 50 mL 双口瓶, 除去双口瓶内残余的水分与氧气, 在氮气保护下保持鼓气状态向反应瓶内加入化合物 3 (707.2 mg, 1.5 mmol), 干燥的四氢呋喃 (15 mL) 作为反应溶剂, 保持反应体系彻底的无水无氧并始终保持氮气氛围. 低温反应器提前降温至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应瓶保持低温 30 min 后逐滴缓慢加入正丁基锂 (1.0 mL, 1.6 mmol), 在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 30 min. 另取 25 mL 小双口瓶, 保持无水无氧的环境, 在氮气保护下往瓶内加入化合物 4 (142.4 mg, 0.3 mmol), 加入干燥的四氢呋喃 (5 mL) 溶解化合物 4, 将该溶液加入 50 mL 反应瓶内, 反应体系缓慢升温至室温. 反应结束后加入水 (8 mL) 淬灭反应, 旋干后收集反应液并用二氯甲烷萃取, 用无水硫酸钠干燥粗产物, 粗产物通过硅胶柱层析分离得到的化合物 5 为浅黄色固体, 产率为 37%.

1.2.6 分子 PN-2CN 的合成

在真空泵抽气状态下用加热枪加热 50 mL 双口瓶, 除去双口瓶内残余的水分与氧气, 在氮气保护下保持鼓气状态向反应瓶内加入化合物 5 (300 mg, 0.24 mmol), 加入干燥的二氯甲烷 (20 mL) 溶解反应物. 向反应体系内逐滴加入三氟化硼乙醚 (0.8 mL), 反应 15~30 min 后加入碳酸氢钠水溶液 (10 mL) 淬灭反应, 萃取旋干后的粗产物过硅胶柱得到产物前体 SM 分子. 在 25 mL 双口瓶内加入前体分子 SM (10.8 mg, 8.8 mmol), 保持氮气氛围, 加入干燥的二氯甲烷 (5 mL) 作为溶剂, 将干燥的二氯甲烷 (2 mL) 溶解好的二氯二氰基苯醌 (2 mg, 8.8 mmol) 加入反应瓶内, 反应 30 min 后再加入溶解好的二氯二氰基苯醌 (1 mg, 4.4 mmol), 继续反应 30 min 后再加入溶解好的二氯二氰基苯醌 (1 mg, 4.4 mmol), 最后反应 30 min 后用水 (2 mL) 淬灭反应, 萃取旋干后的粗产物过硅胶柱层析分离得到的 PN-2CN 分子为蓝灰色固体, 产率为 10%, 其质谱数据如图 3 所示.

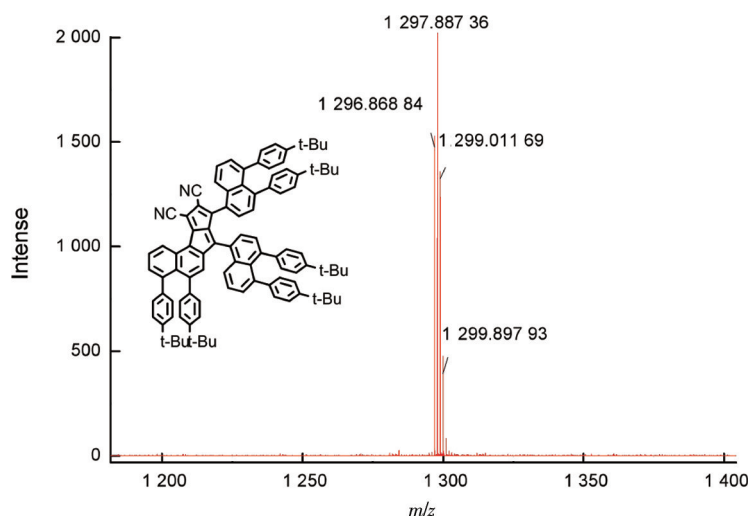


图3 PN-2CN 分子的质谱

2 结果与讨论

2.1 紫外吸收光谱

多环芳烃化合物作为有机功能染料、发光材料和光伏器件等,材料的选取与化合物的光学性能有着非常密切的关系.多环芳烃化合物的紫外吸收与分子的能量吸收以及在有机功能材料、发光材料中发生能量转移的难易程度相关.取代基或测定过程中所使用的溶剂会对所测定化合物的光学吸收产生影响,多环芳烃化合物紫外吸收光谱中的最大吸收峰向长波长方向移动的现象称为红移现象,反之则称为蓝移现象.吸收波长与电子跃迁前后所占据轨道之间的能量差成反比.因此,许多因素如共轭效应、诱导效应、溶剂效应、空间位阻效应和超共轭效应等都可以产生红移现象或蓝移现象.

与 PN-2CN 分子具有类似结构的并环戊二烯萘衍生物在氯仿溶液中的最大吸收峰为 358 nm,在 539 nm 处有较弱吸收,吸收边带为 612 nm^[24](图 4);PN-2CN 分子在二氯甲烷溶液中的最大吸收峰为 345 nm,在 485, 585 nm 处有较宽的吸收带,吸收边带为 982 nm(图 5),与前体分子在 325 nm 处有最大吸收峰相比,氧化后的 PN-2CN 分子共轭体系的长度得到一定的扩展.从结构上来看,并环戊二烯萘衍生物体系中的 π 共轭程度大于 PN-2CN 分子,理论上并环戊二烯萘衍生物的吸收波长大于 PN-2CN 分子.光化学能级的计算显示:PN-2CN 分子比并环戊二烯萘衍生物具有更小的能级,因为并环戊二烯上有 2 个吸电子基团,双取代萘环和氰基功能团构成推拉电子结构,分子的带隙较窄,使 PN-2CN 分子的吸收向长波长方向发生较大的红移.

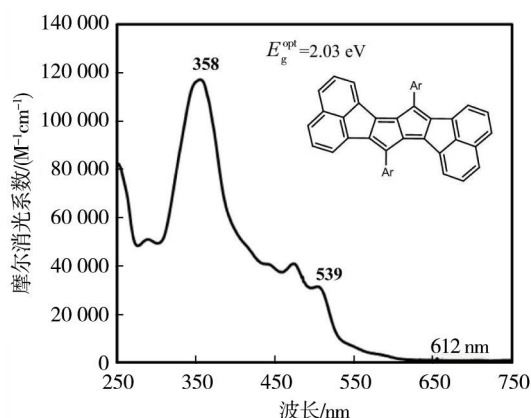


图 4 并环戊二烯萘衍生物的紫外吸收光谱

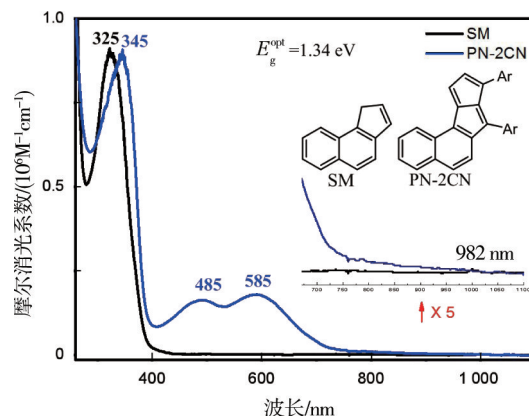


图 5 PN-2CN 分子的紫外吸收光谱

2.2 晶体结构的确定

利用二氯甲烷缓慢扩散到乙腈溶液,获得适合 X 射线单晶衍射测定的晶体.PN-2CN 分子的晶体结构如图 6 所示.晶体数据表明 $R1(\text{reflections}) = 0.0565$,没有 A 类错误晶体,质量较好.

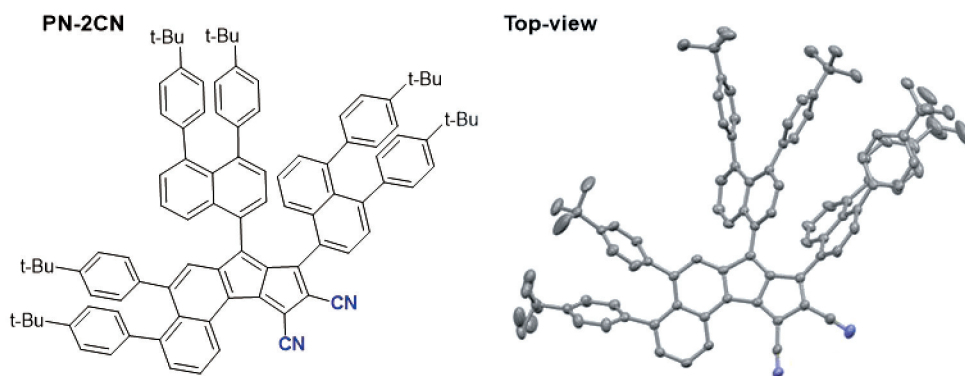


图 6 PN-2CN 分子的晶体结构

2.3 DFT 理论计算

在并环戊二烯萘分子的合成过程中,通过引入2个吸电子基团对分子结构进行修饰,使得PN-2CN分子母体骨架的共轭程度得到扩大,电子在发生跃迁时吸收更少的能量,计算得出HOMO-LUMO能隙差单线态三线态能级($E_g = 1.78$ eV).PN-2CN分子的DFT理论计算结果如图7所示.由图7可知:PN-2CN分子的LUMO主要分布在分子骨架上,HOMO在叔丁基苯取代基上有少许的分布.分子的HOMO和LUMO轨道在整个共轭骨架中并没有完全重叠,表明电子在从HOMO轨道跃迁到LUMO轨道时会出现部分电荷分离的现象.当分子处于激发态时,有可能会发生分子内的电荷转移.所产生的良好性质使得该分子在光伏材料等领域具有潜在的应用前景.

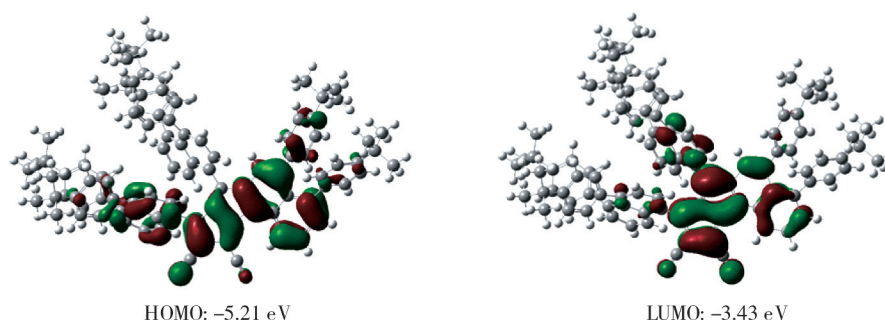


图7 PN-2CN分子的DFT理论计算结果

3 结论

- 1)PN-2CN分子的合成与表征为新型多环芳烃提供了新的思路和指导.
- 2)CN结构的引入,提升了分子的稳定性,优化了分子的光电性能.
- 3)最终产物的合成为有机功能材料多样化的分子设计提供了借鉴基础.

参考文献:

- [1] FABIAN J, NAKAZUMI H, MATSUOKA M. Near-infrared absorbing dyes [J]. Chemical Reviews, 1992, 92(6): 1197-1226.
- [2] QIAN G, WANG Z Y. Near-infrared organic compounds and emerging applications[J]. Chemistry, an Asian Journal, 2010, 5(5): 1006-1029.
- [3] BELLINGER S, HATAMIMOSLEHABADI M, BORG R E, et al. Characterization of a NIR absorbing thienylcurcumin contrast agent for photoacoustic imaging[J]. Chemical Communications, 2018, 54(49): 6352-6355.
- [4] 胡露,杨柱,张小平,等.近红外吸收染料在光学功能材料中的应用进展[J].化学与黏合,2015,37(6):443-446.
- [5] MENG F S, CHEN K C, TIAN H, et al. Cyanine dye acting both as donor and acceptor in heterojunction photovoltaic devices [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(21): 3788.
- [6] FAN B, ARAUJO DE CASTRO F, CHU B T T, et al. Improved performance of cyanine solar cells with polyaniline anodes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(15): 2952-2955.
- [7] SCHLETTWEIN D, HESSE K, GRUHN N E, et al. Electronic energy levels in individual molecules, thin films, and organic heterojunctions of substituted phthalocyanines[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(21): 4791-4800.
- [8] MAROM N, HOD O, SCUSERIAG E, et al. Electronic structure of copper phthalocyanine: a comparative density functional theory study[EB/OL]. 2008: arXiv:0801.0733. <http://arxiv.org/abs/0801.0733>.
- [9] STEIN S E, BROWN R L. .pi.-Electron properties of large condensed polyaromatic hydrocarbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(12): 3721-3729.
- [10] CHEN D P, WANG H. HOMO-LUMO energy splitting in polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(1): 953-959.

- [11] ZENG W D, LEE B S, SUNG Y M, et al. Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl) substituted and fused quinoxalporphyrins[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(62): 7684–7686.
- [12] KOLMAKOV K, HEBISCH E, WOLFRAM T, et al. Far-red emitting fluorescent dyes for optical nanoscopy: fluorinated silicon-rhodamines (SiRFdyes) and phosphorylated oxazines[J]. *Chemistry*, 2015, 21(38): 13344–13356.
- [13] KOLMAKOV K, WURM C A, HENNIG R, et al. Red-emitting rhodamines with hydroxylated, sulfonated, and phosphorylated dye residues and their use in fluorescence nanoscopy[J]. *Chemistry*, 2012, 18(41): 12986–12998.
- [14] CHAARI I, FEKI M, MEDHIOUB M, et al. Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 1623–1628.
- [15] FOX J M, KATZ T J, VAN ELSHOCHT S, et al. Synthesis, self-assembly, and nonlinear optical properties of conjugated helical metal phthalocyanine derivatives[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(14): 3453–3459.
- [16] LOUDET A, BURGESS K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(11): 4891–4932.
- [17] FOSTER R A A, WILLIS M C. Tandem inverse-electron-demand hetero-/ retro-Diels-Alder reactions for aromatic nitrogen heterocyclesynthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(1): 63–76.
- [18] ZHAO X H, CHEN X W, YUAN Z Y, et al. Construction of rylene near-infrared absorption dyes with azaperylenemonoimide[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 173: 107930.
- [19] ZENG W D, PHAN H, HERNG T S, et al. Rylene ribbons with unusual diradical character[J]. *Chem*, 2017, 2(1): 81–92.
- [20] SUN Z, LEE S, PARK K H, et al. Dibenzooheptazethrene isomers with different biradical characters: an exercise of Clar’s aromatic sextet rule in singlet biradicaloids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(48): 18229–18236.
- [21] ZENG W D, SUN Z, HERNG T S, et al. Super-heptazethrene[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2016, 55(30): 8615–8619.
- [22] ZENG W D, GOPALAKRISHNA T Y, PHAN H, et al. Superoctazethrene: an open-shell graphene-like molecule possessing large diradical character but still with reasonable stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(43): 14054–14058.
- [23] KATO K, FURUKAWA K, OSUKA A. A stable trimethylenemethanetriplet diradical based on a trimeric porphyrin fused π -system[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2018, 57(30): 9491–9494.
- [24] YUAN B X, ZHUANG J P, KIRMESS K M, et al. Pentaleno[1, 2-*a*: 4, 5’] diacenaphthylenes: uniquely stabilized pentalene derivatives[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2016, 81(18): 8312–8318.