

章鑫恒,曾望东,黄丽红,等. 基于双苄核的新型双自由基材料的合成与表征[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2025,40(4):108-113. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.04.012

ZHANG X H, ZENG W D, HUANG L H, et al. Synthesis and Characterization of Novel Diradical Materials Based on the Bisfluorene Core [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2025, 40(4):108-113. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.04.012

基于双苄核的新型双自由基材料的合成与表征

章鑫恒,曾望东,黄丽红,李书琴,支倩*

(湖南科技大学 材料科学与工程学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:多环芳烃(PAHs)一直是科学家们的研究热点.其中,苄自由基作为一种经典的单自由基化合物,因其高反应活性和低稳定性,相关报道极为有限.文章通过区域溴化、亲核取代、格氏反应和脱氢氧化反应步骤,成功合成了一种基于双苄核的新型类双自由基材料.最终,获得了含有2,6-二氯苯大体积吸电子基团Z-1化合物的晶体.尽管计算表明Z-1具有极高的双自由基特性($\gamma_0=99.5\%$),但它仍表现出很好的稳定性,可通过中性氧化铝色谱法提纯.该化合物展现出较小的电化能隙($E_g=0.95\text{ eV}$),并具有开壳单线态类双自由基的特征.

关键词:多环芳烃;苄基;双自由基

中图分类号:O625.1

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2025)04-0108-06

Synthesis and Characterization of Novel Diradical Materials Based on the Bisfluorene Core

ZHANG Xinheng, ZENG Wangdong, HUANG Lihong, LI Shuqin, ZHI Qian

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

Abstract: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) have always been a hot topic of research for scientists. Among them, fluorene radical is a classical mono-radical compound, there is very few reports due to the high reactivity and poor stability. Herein, we report the successful synthesis of a novel biradicaloid materials based on bisfluorene core through regional bromination, nucleophilic substitution, Grignard reaction and dehydrogenation oxidation reactions steps. Finally, a bulky electron-withdrawing 2,6-dichlorophenyl group substituted compound Z-1 is synthesized in crystalline form. Although the Z-1 is calculated to have a very large diradical character ($\gamma_0=99.5\%$), but Z-1 still shows reasonable stability, and can be purified by silica gel column chromatography. It exhibits a small electro-chemical energy gap ($E_g=0.95\text{ eV}$) and characteristics for open-shell singlet diradicaloids.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; diradicaloids; cyclopentadienyl

石墨烯是一种二维碳纳米材料,由碳原子通过 sp^2 杂化形成六角形蜂巢状晶格结构^[1].自石墨烯被发现以来,对其研究的进程始终未曾停歇^[2].这种材料展现出的非凡性能与其独特的二维蜂巢状晶格密不可分,而类似的结构优势在共轭有机半导体领域同样存在,多环芳烃(PAHs)通过稠合芳香环构成的平面共

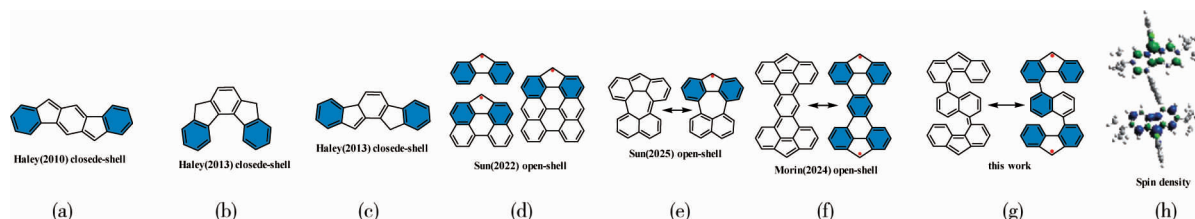
收稿日期:2025-04-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22175061);湖南省重点研发计划项目资助(2022GK2035);湖南省杰出青年基金资助项目(2022JJ10025);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:1169123228@qq.com

轭体系,不仅具备高载流子迁移率和可调控的光电特性,还展现出优异的溶液加工性能,成为柔性电子器件开发的重要候选材料.而芴作为一种非苯类多环芳烃,其结构由2个苯环组成,它们通过一个C-C键和一个相邻的亚甲基桥连接,由于其结构中活性的 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 基团桥推动2个苯环成为平面,这改善了芳香体系中存在的共轭和它们的轨道重叠.芴是由联苯中间嵌入五元环的结构,因此有着刚性平面,其衍生物在光电材料^[3]、生物医药^[4]等领域有着广泛的应用.

目前,已经报道了很多例芴基的多环芳烃分子如图1所示.CHASE等^[5]报道了一例具有6-5-6-6-6-5稠环体系的二苯并[a,g]-S-吡啶结构分子a[图1(a)],该分子为完全共轭且形式上为反芳香性的闭壳结构;FIX等^[6]发表了一例闭壳的环戊二烯稠和多环芳香烃分子b[图1(b)],由于分子b具有较小的HOMO-LUMO能隙,是作为低阈值电压的n型有机半导体材料的良好候选者;SHIMIZU等^[7]也发表了一例[2,1-b]荧烯分子[图1(c)],该分子的HOMO为4.37eV,LUMO为3.14eV,是一例具有低自由基指数的单重态的多环芳烃分子.相对于闭壳的纳米石墨烯,开壳石墨烯碎片(OGFs)在分子边缘具有局域化的非成键 π 电子态.与分子拓扑有关的自旋离域性质和自旋分布决定了它们独特的物理性质,如分子自旋电子学^[8]、响应材料^[9]、电荷传输材料^[10]量子材料等领域.SHI等^[11]发表了一例具有边形缺陷和锯齿形边缘组成的稳定的开壳型碳氢化合物(图1(d)),该化合物将芴基嵌入到含有锯齿形边缘的多环芳烃中,可以得到同时具有五角形缺陷和锯齿形边缘的石墨烯碎片并且其半衰期长达260 d,具有很好的应用前景.GONG等^[12]又报道了一种含有七元环的、在空气中可以长时间稳定存在的芴基自由基衍生物 AR_1 [图1(e)].该分子存在13个 π 电子的体系,其外围拓扑结构非交替,密度泛函理论(DFT)计算表明:单电子在分子外围的分布不均匀,特别是在共轭的五元环上,自旋密度高度集中.这种电子结构特征与荧光自由基的特征一致.LIRETTE等^[13]报道了一篇 π 扩展的4,5-稠合双荧烯[图1(f)],该分子具有高的自由基指数和突出的单重态-三重态能量差(ΔE_{st}),约为19 kJ/mol,是迄今报道的全碳共轭支架的最高值之一.基于以上的芴基衍生物,我们设计并合成了一例新型的基于芴核的多环芳烃[图1(g)],该分子通过将芴核引入到萘基团上合成了一例具有高自由基指数的开壳多环芳香烃.由于引入了2,6-二氯苯大体积吸电子基团使其表现出较好的动力学稳定性和结构稳定性,同时通过CV,UV和EPR等测试结果表明该分子具有良好的光电磁学性能,以及很好的稳定性.



(a)~(c)闭壳的芴基衍生物及其共振结构;(d)~(f)开壳的芴基衍生物及其共振结构化合物Z-1的共振结构;(g)化合物Z-1的共振结构化合物Z-1的自旋密度分布;(h)化合物Z-1的自旋密度分布

图1 芴基的多环芳烃分子

1 试验部分与结果分析

1.1 设计思路

目前,芴基的性质以及结构已经被大家熟知.但是基于芴核合成芴基自由基衍生物分子较少而且稳定性差.据此提出了一种新型的合成方法来合成一例基于芴核的开壳多环芳香烃化合物(图2),为后面基于芴核的研究提供一定参考与见解.

合成方法:根据已经报道过的合成路线^[14]合成了化合物1,之后为了将化合物1和1,5-二溴萘连接起来,通过钯催化剂,碳酸钾,甲苯,乙醇和水的溶剂作用下进行铃木偶联得到化合物2;将化合物2在t-BuOK以及18-crown-6的强碱环境反应一段时间后在强氧化剂作用下脱氢氧化最终得到目标产物Z-1.

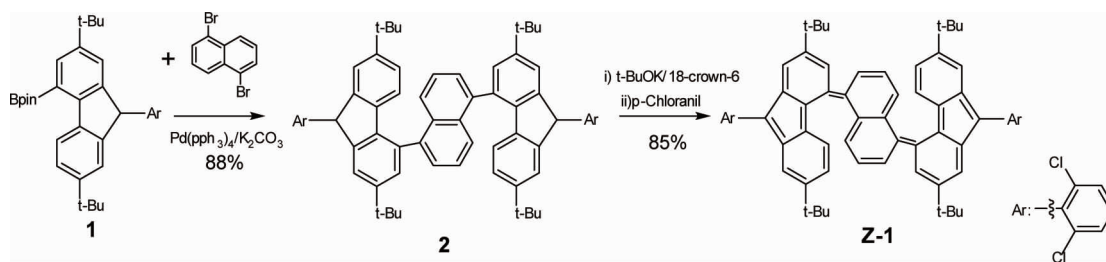


图 2 化合物 Z-1 的合成路线

合成条件:(a) 1,5-二溴萘,四三苯基磷钯,碳酸钾,甲苯,乙醇,去离子水,100 能℃搅拌反应 12 h;
(b)(i)叔丁醇钾,18-冠醚-6,THF,室温搅拌反应 6 h;(ii)四氯苯醌,室温搅拌反应 10 min.

1.1.1 化合物 2 的合成

先称取化合物 1(1.32 g, 2.4 mmol)、1,5-二溴萘(286 mg, 1 mmol)、碳酸钾(663.41 mg, 4.8 mmol)和四(三苯基磷)钯(57.8 mg, 0.05 mmol),然后取 100 mL 的反应瓶将称好的药品放入瓶中,接好回流装置和氮气系统后,抽换氮气 3 次,之后依次将分析纯的甲苯、去离子水和分析纯乙醇加入其中并且开启搅拌器使溶剂和药品充分混合,搅拌 5 min 后设置搅拌器的反应温度为 100 ℃并且同时打开回流装置回流,反应 12h.反应结束后,用旋蒸仪先将溶剂旋干,然后用 DCM 和水萃取 3 次除去不溶有机溶剂的杂质,萃取完成后用无水硫酸钠除去有机溶剂里面的水以达到干燥的目的,通过除水后再将得到的有机溶剂旋干,除去溶剂后得到了粗产物,将粗产物通过硅胶柱(PE:DCM=10:1)提纯后得到所需产物(852 mg, 88%产率).¹³CNMR(CDCl₃, 125MHz): δppm 149.8, 149.5, 145.9, 145.6, 145.5, 139.2, 138.8, 137.4, 137.2, 137.1, 136.0, 135.8, 134.5, 132.5, 130.1, 128.6, 128.1, 128.0, 127.1, 126.7, 126.5, 126.4, 126.1, 123.9, 122.2, 122, 120.3, 119.9, 50.7, 50.5, 34.88, 34.6, 31.7, 31.4.

1.1.2 化合物 Z-1 的合成

在手套箱中称取化合物 2(20 mg, 0.026 8 mmol)、叔丁醇钾(30 mg, 0.268 mmol)和 18-冠醚-6(43 mg, 0.268 mmol),将这些药品放入 10 mL 的透明玻璃小瓶子中,打开搅拌器开始搅拌,取 5 mL 干燥的四氢呋喃加入反应小瓶子中,搅拌 6 h 后,称取四氯苯醌(26 mg, 0.112 6 mmol)加入其中.混合物搅拌反应 10 min 左右,反应结束后加入几滴三乙胺淬灭反应,之后将反应液迅速通过加压中性氧化层析柱.将溶剂旋干以后加入干燥的乙腈溶剂洗涤产物.最终得到产物 Z-1(16 mg, 产率 85%).由于产物脱氢氧化之后形成了自由基形式,故 Z-1 具有磁性会对核磁产生影响.所以通过测试化合物 Z-1 的质谱来判断是否合成成功,其结果如图 3 所示.

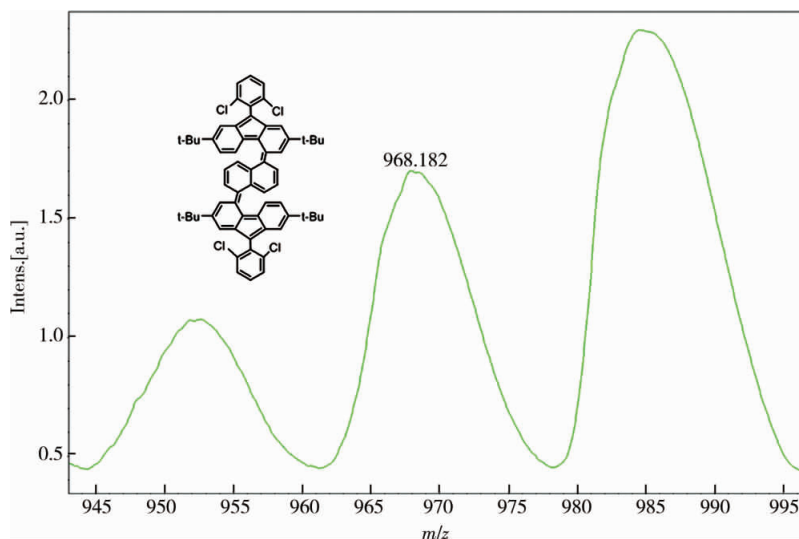


图 3 化合物 Z-1 质谱

1.2 化合物 Z-1 的单晶结构及其芳香性分析

分子结构表征与分析表明:化合物 Z-1 通过 X 射线单晶衍射解析显示其具有中心对称的扭曲骨架结构,其中萘基与苄核平面形成 78.95° 的二面角,呈现近正交空间构型[图 4(a)],而 2,6-二氯苯基取代基与 π 共轭骨架的 68.73° 夹角暗示显著的空间位阻效应[图 4(b)]。

键长分析揭示关键结构特征:萘基与联苯连接单元间的 C-C 单键 ($1.503 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)、苄核五元环中 $1.444/1.440 \text{ \AA}$ 交替键长暗示了自由基共振结构,主链苯环键长偏差 ($1.390 \sim 1.488 \text{ \AA}$ vs 标准 $1.395 \pm 0.005 \text{ \AA}$) 反映共轭畸变,以及萘环 $1.347 \sim 1.431 \text{ \AA}$ 的键长分布可能源于分子内应力。这些结构参数为解析分子电子特性及功能研究奠定了关键基础。事实上,基于 X 射线结构的类似计算预测 Z-1 具有 99.5% 的双自由基特征,最高自旋密度位于 C11(0.630) 和 C23(0.631) 位点。各苯环的芳香性 (HOMA) 值均较高 ($0.76 \sim 0.96$),表明可能存在全局芳香性。

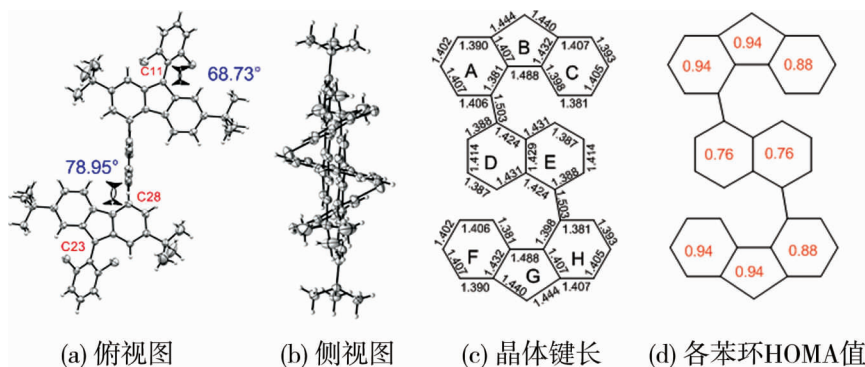


图 4 化合物 Z-1 的晶体结构

1.3 化合物 Z-1 的光电磁学性质分析

为了分析化合物 Z-1 的光电磁学性能,本文通过循环伏安法 (CV) 和差分脉冲伏安法 (DPV)、紫外-可见-近红外吸收光谱以及电子自旋共振的方法来测试其光电磁学性能,图 5 为化合物 Z-1 的测试结果。

采用循环伏安法 (CV) 和差分脉冲伏安法 (DPV) 对化合物 Z-1 的氧化还原特性进行系统研究。测试体系以玻碳电极为工作电极,铂丝为对电极, Ag/AgCl 为参比电极,电解液为 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) 的二氯甲烷溶液。用二茂铁 (Fc/Fc^+) 作为内标对电位校准。通过测试可以得知图 5(a): DPV 显示化合物 Z-1 具有 1 个氧化峰和 2 个还原峰。通过 CV 的进一步测试发现这 3 个峰都具有可逆的性质。化合物 Z-1 第 1 个可逆的氧化峰在二茂铁校正后的电位为 0.347 V 。这个值较小说明了化合物 Z-1 的氧化电位较低容易失去 1 个电子形成体系的阳离子物种,这个测试结果为后期测试化合物 Z-1 阳离子滴定的试验提供了原始的数据支持。化合物 Z-1 的另外 2 个可逆的还原峰在二茂铁的校正下的值分别为 -1.48 V 和 -1.27 V 。通过测试表明 2 个还原电位均较低,表明该分子形成自由基阴离子和双阴离子物种的潜力,也为得到阴离子的测试数据提供了原始数据。从第一次氧化/还原开始, HOMO/LUMO 能级分别为 $-4.75/-3.80 \text{ eV}$ 。因此, Z-1 的电化学能隙很小,为 0.95 eV 。

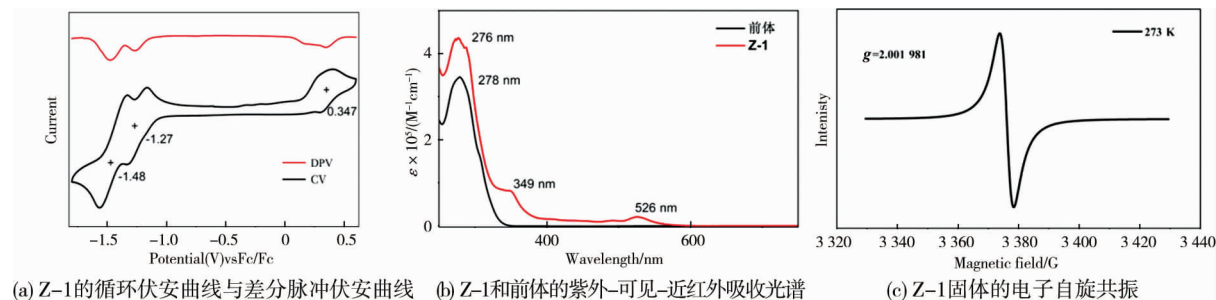


图 5 化合物 Z-1 的光电磁学性能测试

通过紫外-可见-近红外吸收光谱分析化合物 Z-1 的光学性能。室温下,配置合适浓度的 Z-1 二氯甲

烷溶液,对其进行紫外吸收光谱分析,光谱分析结果如图 5(b)所示.Z-1 在二氯甲烷中有 2 个强吸收带,最大吸收峰 $\lambda_{\max}$ 在 276 nm,在 349 nm 处也有一个较强的吸收峰,在 526 nm 处有一个弱肩峰.Z-1 的 $\lambda_{\max}$ 吸收带具有与其前体相似的结构,但另外一个较强峰相对于前体红移了 71 nm.与所有其他开壳单重态双自由基化合物一样^[15],最低能量的肩峰带被认为源自低能级单线态激发态,该激发态主要由双激发电子构型(H,H $\rightarrow$ L,L)主导(H:最高占据分子轨道;L:最低未占据分子轨道)^[16].由于双自由基特性更强,与前体相比,该波段化合物 Z-1 的强度也更弱且红移更大.同时通过测得数据计算可得化合物 Z-1 的化学能隙为 0.45 eV.

通过电子自旋共振(ESR)来测试 Z-1 的磁学性质,测试结果如图 5(c)所示.其电子自旋共振显示出一个单线的 ESR 信号说明了 Z-1 为单线态的电子结构,通过拟合计算可得 $g=2.001\ 981$,符合碳自由基 $g=2.002\ 3$ 指数.

1.4 化合物 Z-1 的理论计算分析

基于密度泛函理论(DFT)的结构计算与电子特性分析,本文采用 UB3LYP/31G(d,p) 基组^[17]对化合物 Z-1 进行理论计算,其自旋极化分子轨道分析[图 6(a)和图 6(b)]表明:SUMO- α 与 SUMO- β 轨道电子云均定域于苄核结构上,而萘基上基本不存在电子云分布.同时也计算了化合物 Z-1 的电子自旋密度.化合物 Z-1 的自旋密度分布如图 6c 所示,由 DFT 密度泛函理论计算得到.揭示自旋密度主要富集于双苄核区域(数值分别为 0.630 和 0.631),符合自由基电子在共轭骨架中的离域特征——未成对电子优先占据自旋极化轨道.此外,计算结果显示化合物 Z-1 的自由基指数 y_0 为 99.5%.基于上述结果,选择使用大体积吸电子基团 2,6-二氯苯对最大自旋密度的活性位点进行保护,从而有效降低化合物 Z-1 的反应活性,增强分子稳定性.

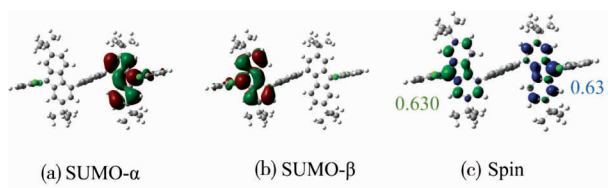


图 6 化合物 Z-1 的分子轨道模拟计算

2 结论

1) 苄自由基作为一种经典的单自由基化合物,因其高反应活性和低稳定性,相关的报道极其有限.该研究以联苯为初始原料,以一种新的合成策略来构建化合物骨架,通过区域性溴代、格氏反应、三氟化硼乙醚介导的傅-克环化、Suzuki 偶联以及叔丁醇钾、18-冠醚-6 与四氯苯醌介导的脱氢氧化反应等合成方法,成功合成并分离出一种稳定的双苄核化合物 Z-1,其结构经 X 射线单晶衍射分析确认,并且通过试验和理论计算,其展现出较大的双自由基性质($y_0=99.5\%$).通过引入大体积吸电子基团 2,6-二氯苯来提高活性位点进行保护,Z-1 在室温和空气中表现出良好的稳定性,并且展现出它独特的电子性质.

2) 通过对化合物 Z-1 的单晶结构键长分析,判断该化合物是否符合双自由基化合物的特征.分析单晶结构的同时,也对此化合物进行了电子性质、光学性质、磁学性质以及 DFT 计算来辅助确认化合物具有双自由基的特征,分析表明,确认结构为开壳单重态双自由基多环芳烃,表现出一种独特的电子结构.其中通过电化学测试揭示了 Z-1 有 1 个可逆的氧化峰(0.347 V)和 2 个可逆的还原峰(-1.48V/-1.27V),计算得知 Z-1 的 HOMO/LUMO 能级分别为-4.75/-3.80 eV,电化学能级 $E_g=0.95$ eV.通过紫外-可见-近红外吸收光谱分析化合物 Z-1 的光学性能,得出了 Z-1 的最大吸收峰 $\lambda_{\max}$ 在 276 nm 处,同时在 349 nm 处存在一个次强峰以及在 526 nm 有弱肩峰.最后通过电子自旋共振(ESR)来测试 Z-1 的磁学性质,发现 Z-1 显示较强的磁学性质,而且其 $g=2.001\ 981$,符合碳自由基 $g=2.002\ 3$ 指数.基于苄核的双自由基化合物 Z-1 的合成成功为之后合成其他基于苄核的相关多环芳烃提供了一个重要的参考.

参考文献:

- [1] BISWAS D K, CHEN Q F, OBERMANN S, et al. On-surface synthesis of non-benzenoid nanographenes embedding azulene and stone-Wales topologies[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(13): e202318185.
- [2] 李前锋, 郭宝琴, 李新宇, 等. 石墨烯对西梅苗木生长影响的作用机理初探[J]. *林业科技*, 2022, 47(1): 21-23.
- [3] 姜鸿基, 冯嘉春, 温贵安, 等. 苄类电致发光材料研究进展[J]. *化学进展*, 2005, 17(5): 818-825.
- [4] 徐君庭, 封麟先, 王森辉, 等. 无外给电子体化合物的新型聚丙烯催化剂的研究[J]. *浙江大学学报(自然科学版)*, 1998, 32(3): 301-306.
- [5] CHASE D T, ROSE B D, MCCLINTOCK D S P, et al. Indeno [1, 2-b] fluorenes: fully conjugated antiaromatic analogues of acenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(5): 1127-1130.
- [6] FIX A G, DEAL P E, VONNEGUT C L, et al. Indeno [2, 1-c] fluorene: a new electron-accepting scaffold for organic electronics[J]. *Organic Letters*, 2013, 15(6): 1362-1365.
- [7] SHIMIZU D A, KISHI D R, NAKANO P M, et al. Back cover: indeno [2, 1-b] fluorene: a 20- π -electron hydrocarbon with very low-energy light absorption (angew. chem. int. Ed. 23/2013)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(23): 6112.
- [8] HSIEH Y C, WU C F, CHEN Y T, et al. 5, 14-diaryldiindeno [2, 1-f: 1', 2'-j] picene: a new stable [7] helicene with a partial biradical character[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(43): 14357-14366.
- [9] PENG Q M, OBOLDA A, ZHANG P M, et al. Organic light-emitting diodes using a neutral π Radical as emitter: the emission from a doublet[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(24): 7197-7201.
- [10] YAZYEV O V. A guide to the design of electronic properties of graphene nanoribbons[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(10): 2319-2328.
- [11] SHI D, TIAN X Q, WU S, et al. Synthesis and properties of naphtho-fused fluorenyl radical[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2025, 43(5): 531-535.
- [12] GONG Z C, XIANG Q, LI K, et al. Pentagon-containing doublet graphene fragments with edge-dependent spin/charge distribution[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2022, 40(21): 2525-2530.
- [13] LIRETTE D F, PEDERSEN D V B R, GAGNON F, et al. π -extended 4, 5-fused bis-fluorene: highly open-shell compounds and their cationic tetrathiafulvalene derivatives[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(49): e202410458.
- [14] 叶星根. 基于联苯单元的新型多环芳烃的合成与性能研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2023.
- [15] GOPALAKRISHNA T Y, ZENG W D, LU X F, et al. From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(18): 2186-2199.
- [16] DI MOTTA S, NEGRI F, FAZZI D, et al. Biradicaloid and polyenic character of quinoidal oligothiophenes revealed by the presence of a low-lying double-exciton state[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(23): 3334-3339.
- [17] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.