

五吡啶心环烯衍生物位置异构体的合成及光电性质

吴学苗,申立春,张前炎*,谢素原

(厦门大学化学化工学院,表界面化学全国重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 探究位置异构化对含氮心环烯衍生物物理化学性质的影响。[方法] 分别通过 1,3,5,7,9-五氯代心环烯与吡啶负离子的亲核芳香取代(SNAr)反应,以及 1,3,5,7,9-五硼酯代心环烯与 7-溴吡啶的 Suzuki 偶联反应,合成了两个互为位置异构体的五吡啶心环烯衍生物 **1** 和 **2**。利用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱、循环伏安等测试,结合前线分子轨道的理论计算,研究其光电性质的差异。[结果] 通过高分辨质谱和核磁共振(NMR)波谱表征,证实化合物 **1** 是以 C—N 键修饰的五吡啶基心环烯衍生物,而化合物 **2** 是以 C—C 键修饰的五吡啶基心环烯衍生物,二者均具有 C₅ 对称性。以 C—C 键修饰的化合物 **2** 与 N,N-二甲基甲酰胺之间的氢键作用增加了分子结构刚性,有效抑制了分子受激发后的非辐射衰减过程,从而延长荧光寿命,荧光量子产率明显提高。电化学测试表明,化合物 **2** 比化合物 **1** 具有更高的最高占据分子轨道能量,表现出更容易失去电子的性质。[结论] 研究表明由于吡啶与心环烯键连方式不同,互为位置异构体的化合物 **1** 和 **2** 在分子结构、溶解性、光物理性质以及电化学性质方面存在较大差异。

关键词: 位置异构体;心环烯衍生物;吡啶

中图分类号:O613.42;O613.71

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2025)05-0782-08

Synthesis and photoelectric properties of pentaindolylcorannulene derivative positional isomers

WU Xuemiao, SHEN Lichun, ZHANG Qianyan*, XIE Suyuan

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] Isomers are extensively prevalent in nature. Despite sharing the same molecular formula, they possess distinct molecular structures, resulting in diverse physical and chemical properties. In recent years, nitrogen-modified corannulene derivatives have attracted extensive research interest. However, the isomerization of azacorannulene derivatives has not been reported. Herein, we synthesized two different positional isomers of pentaindolylcorannulene derivatives **1** and **2** through modifying the edges of corannulene with different reaction sites of indole. Furthermore, we also studied the differences in their structures and properties. [Methods] The nucleophilic substitution reaction (SNAr) of 1,3,5,7,9-pentachlorocorannulene with indole was used to generate pentaindolylcorannulene derivative **1**, and Suzuki coupling reaction of 1,3,5,7,9-pentakis(Bpin) corannulene with 7-bromoindole generated pentaindolylcorannulene derivative **2**. Their molecular structures were characterized using matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectra (MALDI-TOF-MS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The photophysical properties were studied through ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption and fluorescence emission spectra. The electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry, in conjunction with the theoretical calculation of frontier molecular orbital. [Results] Pentaindolylcorannulene derivatives **1** and **2** were respectively synthesized through one step five-fold nucleophilic substitution

收稿日期:2024-04-15 录用日期:2024-06-11

基金项目:国家自然科学基金(22271238)

*通信作者: xmuzhangqy@xmu.edu.cn

引文格式: 吴学苗,申立春,张前炎,等. 五吡啶心环烯衍生物位置异构体的合成及光电性质[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(5): 782-789.

Citation: WU X M, SHEN L C, ZHANG Q Y, et al. Synthesis and photoelectric properties of pentaindolylcorannulene derivative positional isomers[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(5): 782-789. (in Chinese)



reaction and Suzuki coupling reaction. The molecular structures of compounds **1** and **2** with C_5 symmetry were characterized by MS and NMR. UV-Vis absorption spectra showed that the maximum absorption wavelengths of compounds **1** and **2** were located at 368 and 354 nm, respectively, attributed to $n \rightarrow \pi^*$ electron transitions. Based on the fluorescence decay curve, the fluorescence lifetimes of the two compounds were 0.54 and 3.62 ns, respectively. The fluorescence quantum yield of compound **1** was only 0.35%, while that of compound **2** reached 6.31%, approximately 18 times that of compound **1**. The hydrogen bond between compound **2** and N,N-dimethylformamide (DMF) increased molecular rigidity, effectively inhibited non-radiative decay process after excitation, thereby prolonging fluorescence lifetime and enhancing fluorescence quantum yield. Cyclic voltammetry scan results revealed first oxidation potentials of 0.84 and 0.52 V for compounds **1** and **2**, respectively. This indicates that the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies were -5.64 and -5.32 eV, respectively. Consequently, compound **2** displayed a higher susceptibility to oxidation than compound **1**. Theoretical calculation of molecular frontier orbit showed that the HOMO level and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level of compounds **1** and **2** were separated. The HOMO level was predominantly localized on the indole group, while the LUMO level was distributed across the central corannulene skeleton. Furthermore, theoretical calculations confirmed that compound **2** exhibited greater electron-donating propensity than compound **1**. [Conclusion] The molecular structure of compound **1** with C—N bond modification is more conjugated, leading to a red shift in its absorption and emission wavelengths. Due to the hydrogen bond between compound **2** and DMF, the solubility of compound **2** is poor in organic solvents. The formation of these hydrogen bonds enhances molecular rigidity, effectively suppressing non-radiative decay process following excitation, thereby extending fluorescence lifetime and increasing fluorescence quantum yield. Compound **2** has a higher HOMO energy than compound **1**, indicating a tendency to lose electrons more easily. This study provides valuable insights into the isomerization of corannulene derivatives.

Keywords: positional isomer; corannulene derivative; indole

异构现象在有机化合物中普遍存在,而具有相同分子式但原子排列方式不同的化合物被称为同分异构体.同分异构体可以分为构造异构体和立体异构体.互为同分异构体的分子通常在分子对称性、溶解性以及分子极性等方面存在差异,进而引起光电性质的不同^[1-2].近年来,关于同分异构体有机化合物的结构、性质以及应用的研究被大量报道^[3-5].心环烯作为一种重要的多环芳烃,具有独特的正弯曲碗状结构以及高反应活性,可以作为构建异构化纳米石墨烯分子的理想骨架^[6-10].从边缘功能化的心环烯反应合成子出发,近年来研究者们合成了一系列具有独特结构以及优异性能的心环烯衍生物^[11-15].

杂原子掺杂的心环烯衍生物表现出比心环烯本身更加优异的光电性能,通过改变杂原子掺杂的位置,可以对心环烯衍生物的电子结构进行调控,包括带隙、光学吸收、光致发光和氧化还原行为等^[16].氮原子是一种特殊的电子供体,它的孤对电子可以参与心环烯的 π 共轭骨架,不同种类的掺杂方式赋予了心环烯衍生物独特的分子结构、性质以及应用^[16-20].近年来,本课题组合成了多例以 C—N 键修饰的咪唑、吡咯和吡啶类心环烯衍生物,这些研究表明将氮杂环化合物融合到心环烯中,能够有效优化其光电性质和电化学性质、分子间相互作用和半导体作用^[21-23].然而,已有研究很少涉及到将含氮功能基团以 C—C 键的连接方式修饰在心环烯边缘上.

和吡咯相似,吡啶也属于富 π 电子的氮杂环分子,由于稠合苯环的存在,吡啶比吡咯更具有芳香性,因此吡啶不像吡咯那样对酸和空气敏感,化学性质更稳定.基于吡啶的富 π 电子性质和较好的反应活性,吡啶及其衍生物表现出优异的光电性质和广泛的生物活性,在有机电致发光材料和生物成像方面具有巨大的应用潜力^[24-25].

为了探究位置异构化对含氮心环烯衍生物物理化学性质的影响,本研究以吡啶作为含氮功能化基团,以吡啶不同反应位点对心环烯边缘进行修饰(分别以 C—N 键和 C—C 键相连),成功合成了两个互为位置异构体的五吡啶基心环烯衍生物 **1** 和 **2**.通过基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)和核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$)对其分子结构进行表征,采用紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱、瞬态荧光光谱以及循环伏安(CV)实验对其光物理性质和电化学性质进行研究,最后结合密度泛函理论(DFT)对化合物 **1** 和 **2** 的前线分子轨道能级进行计算.

1 实验部分

1.1 试剂

心环烯(纯度 99%, Adamas 公司)、NaH(纯度 60%, 分散于液状石蜡, 安耐吉化学),吡啶(纯度

99%,安耐吉化学)、7-溴吲哚(纯度 98%,安耐吉化学)、联硼酸频那醇酯(B_2Pin_2 , 纯度 98%,安耐吉化学)、叔丁醇钾(纯度 98%,毕得医药)、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(纯度 99%,北京伊诺凯)、碳酸钾(纯度 99%,国药集团)、二(1,5-环辛二烯)二-M-二甲氧基二铱($([Ir(OMe)COD]_2)$, 纯度 99%,安耐吉化学)、四(三苯基磷)钯(纯度 98%,毕得医药)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度 99.5%,安耐吉化学)、四氢呋喃(THF, 纯度 99.5%,安耐吉化学)、二氯甲烷(DCM, 分析纯, 国药集团)、石油醚(分析纯, 国药集团)、乙酸乙酯(分析纯, 国药集团)、甲醇(分析纯, 国药集团)、氘代 1,1,2,2-四氯乙烷($C_2Cl_4D_2$, 纯度 99.9%,安耐吉化学)、氘代二甲基亚砜(C_2D_6SO , 纯度 99.9%,云山生化)、氘代 1,1-二氯甲烷(CD_2Cl_2 , 纯度 99.8%,上海泰坦科技股份有限公司)、高纯氮气(纯度 99.999%,新航气体)。

1.2 仪器

电动加热磁力搅拌器(RCT basic)、低温恒温搅拌反应浴(DHJF-8005)、旋转蒸发器(EYELA OSB-2100)、循环水式多用真空泵(SHB-III G)、NMR 波谱仪(Bruker Avance II 500 MHz)、紫外可见-近红外吸收光谱仪(Jasco v-780)、荧光光谱仪(F-7000)、MALDI-TOF-MS 仪(Bruker MALDI-TOF-MS)。

1.3 合成与表征

首先参考 Scott 课题组的方法合成 1,3,5,7,9-五

氯代心环烯^[5],然后将该合成子与吲哚负离子发生亲核芳香取代反应,成功实现 C—N 键修饰的五吲哚基心环烯衍生物 **1** 的合成。此外,借鉴该课题组 2012 年报道的铱催化的五硼酯化反应合成 1,3,5,7,9-五硼酯化心环烯^[26],以 1,3,5,7,9-五硼酯代心环烯作为反应原料,通过与 7-溴吲哚的五重 Suzuki 偶联反应,成功获得以 C—C 键偶联的五吲哚基心环烯衍生物 **2**。化合物 **1** 和 **2** 互为位置异构体,具体的合成路线如图 1 所示。

1.3.1 化合物 1 的合成

称取 53 mg(2.2 mmol)NaH 和 234 mg(2 mmol)吲哚于 50 mL 两口圆底烧瓶中,对反应进行氮气保护,随后注入 10 mL DMF,将反应体系置于 0 °C 下搅拌 30 min,得到澄清的吲哚盐溶液。称取 85 mg(0.2 mmol)1,3,5,7,9-五氯代心环烯于 100 mL 两口圆底烧瓶中,在氮气保护的氛中加入 12 mL DMF,超声充分溶解后在 0 °C 搅拌下将吲哚盐溶液缓慢滴加于反应体系内,溶液变为蓝黑色,50 °C 下反应 4 d。反应结束后,将体系恢复至室温,用水淬灭反应,使用 DCM 萃取有机相,收集下层有机相,用无水硫酸钠干燥,将溶剂旋干得到粗产物。以 V(石油醚):V(DCM)=3:1 作为洗脱剂,使用硅胶柱分离纯化,产物为浅黄色粉末状固体,产量为 32.6 mg,产率为 19.7%。

1.3.2 化合物 2 的合成

称取 44 mg(0.05 mmol)1,3,5,7,9-五硼酯代心环烯、147 mg(0.75 mmol)7-溴吲哚、156 mg(1.125

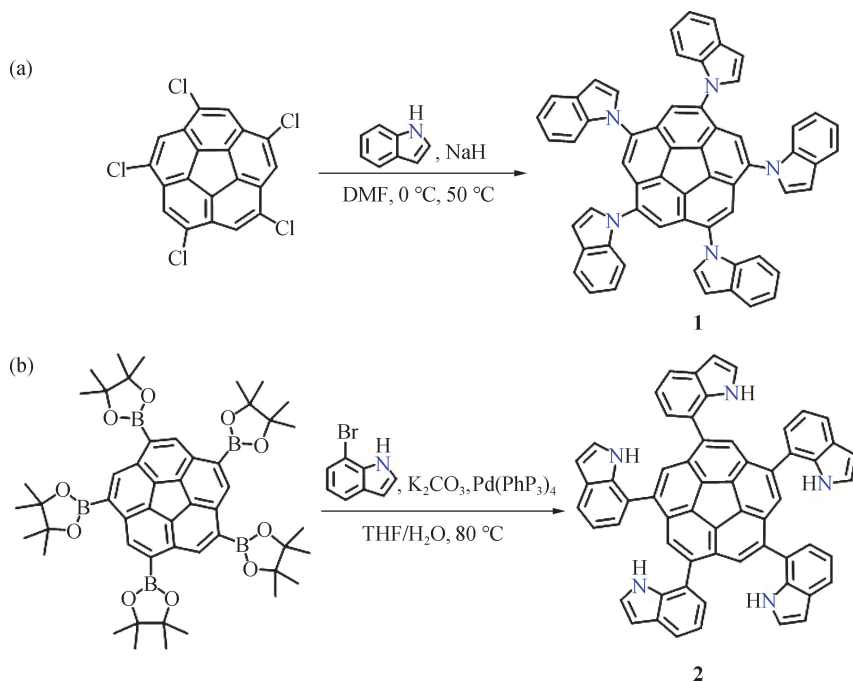


图 1 化合物 **1**(a)和 **2**(b)的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of compounds **1** (a) and **2** (b)

mmol)碳酸钾和 29 mg(0.025 mmol)四(三苯基磷)钼置于 50 mL Schlenk 瓶中,将体系进行氮气保护,加入 12 mL THF 和 6 mL 水,80 °C 下反应 12 h. 反应结束后恢复至室温,使用 DCM 萃取有机相,收集下层有机相,用无水硫酸钠进行干燥,将溶剂旋干得到粗产物. 加入 2 mL DMF 溶解粗产物,再加入 15 mL DCM 超声,静置后有黄色沉淀产生,抽滤得到黄色粉末状固体,产量为 26.4 mg,产率为 63.8%.

1.3.3 化合物 1 和 2 的光学和电化学性质表征

化合物 2 由于分子间存在强烈的分子间氢键作用使得其仅溶解于 DMF 等大极性溶剂中,而化合物 1 能够溶解于大多数有机溶剂中,因此将化合物 1 和 2 分别溶解于超干的 DMF 中,通过紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱(激发波长分别为 368 和 354 nm)、瞬态荧光光谱对化合物 1 和 2 的光学性质进行测试分析. 利用 CV 法探究二者的电化学性质差异. 使用玻碳电极和铂丝作为工作电极和对电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解质为四丁基六氟磷酸胺,以 Fc^+/Fc 定标,扫描速率为 0.01 V/s,进行 CV 测试和差分脉冲伏安(DPV)测试.

2 结果与讨论

2.1 MS 与 NMR 表征

高分辨 MALDI-TOF-MS 数据(图 2)显示化合物 1 和 2 的相对分子质量分别为 825.067 和 825.018,与理论值 $m/z=825.289$ 一致,由此可以推断化合物 1 和 2 的化学式均为 $\text{C}_{60}\text{H}_{35}\text{N}_5$. 如图 3 所示,化合物 1 和 2 在芳香区均存在 7 组化学位移不同的氢谱峰以及 12 组化学位移不同的碳谱峰,由此可以断定化合物 1

和 2 均具有 C_5 对称结构. 在化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, δ 7.70 的单峰(s 峰)归属于心环烯内核边缘上的 5 个等价氢原子, δ 7.77~7.75 和 7.58~7.56 处的两组三重峰(t 峰)归属于吡啶基团中的 e 和 d 位点的氢原子, δ 7.47 和 6.80 的两组双重峰(d 峰)分别归属于吡啶的 c 和 b 位点的氢原子,而吡啶基团的 a 和 f 位点的氢原子由于所处的化学环境相近,在 δ 7.26~7.24 处表现为两个双重峰(dd 峰). 在化合物 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, δ 11.80 处的单重峰(s 峰)为与吡啶氮相连的氢原子的特征峰, δ 7.36 处的单重峰(s 峰)归属于心环烯内核边缘上的 5 个等价氢原子, δ 6.56 处的单峰(s 峰)归属于吡啶基团的 C 位点氢原子. 由于其余位置氢原子的裂分较差,所以未能进行归属. 综合高分辨 MALDI-TOF-MS 和 NMR 波谱的数据结果,可以证实化合物 1 是以 C—N 键修饰的五吡啶基心环烯衍生物,而化合物 2 是以 C—C 键修饰的五吡啶基心环烯衍生物,两者互为位置异构体.

化合物 1: MALDI-TOF-MS $m/z=825.067$ (测定值),825.289(理论值). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 353 K) δ : 7.77~7.75 (t, $J=3.2$ Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.58~7.56 (t, $J=4.0$ Hz 1H), 7.47 (d, $J=3.3$ Hz, 1H), 7.26~7.24 (dd, $J_1=3.7$ Hz, $J_2=4.7$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J=3.2$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ : 138.90, 137.26, 136.14, 130.02, 129.45, 129.35, 122.92, 121.30, 121.03, 120.79, 110.68, 104.70.

化合物 2: MALDI-TOF-MS $m/z=825.018$ (测定值),825.289(理论值). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$, 353 K) δ : 10.80 (s, 1H), 7.70~7.62 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.13 (s, 2H), 6.56 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,

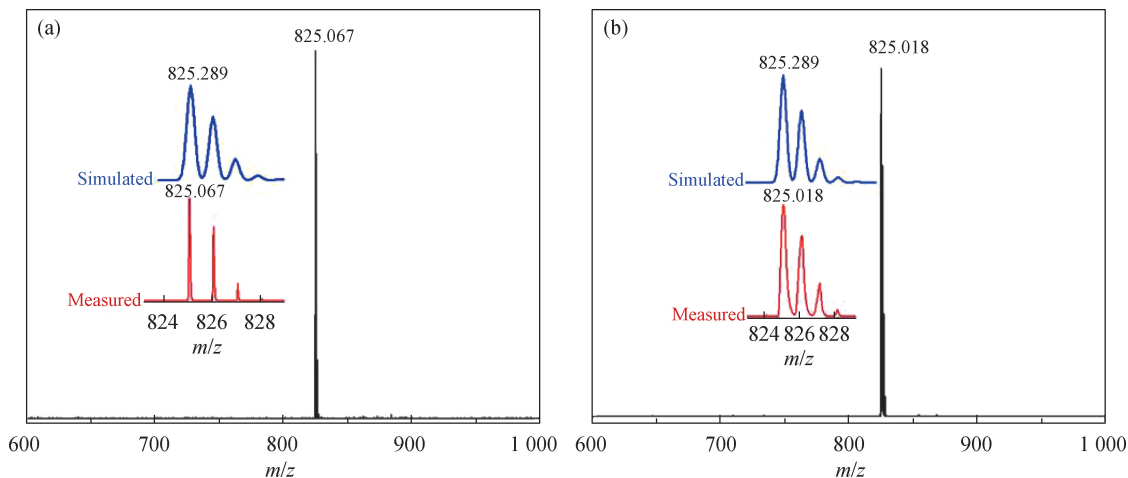


图 2 化合物 1(a)和 2(b)的 MALDI-TOF-MS 谱图

Fig. 2 MALDI-TOF-MS spectra of compounds 1 (a) and 2 (b)

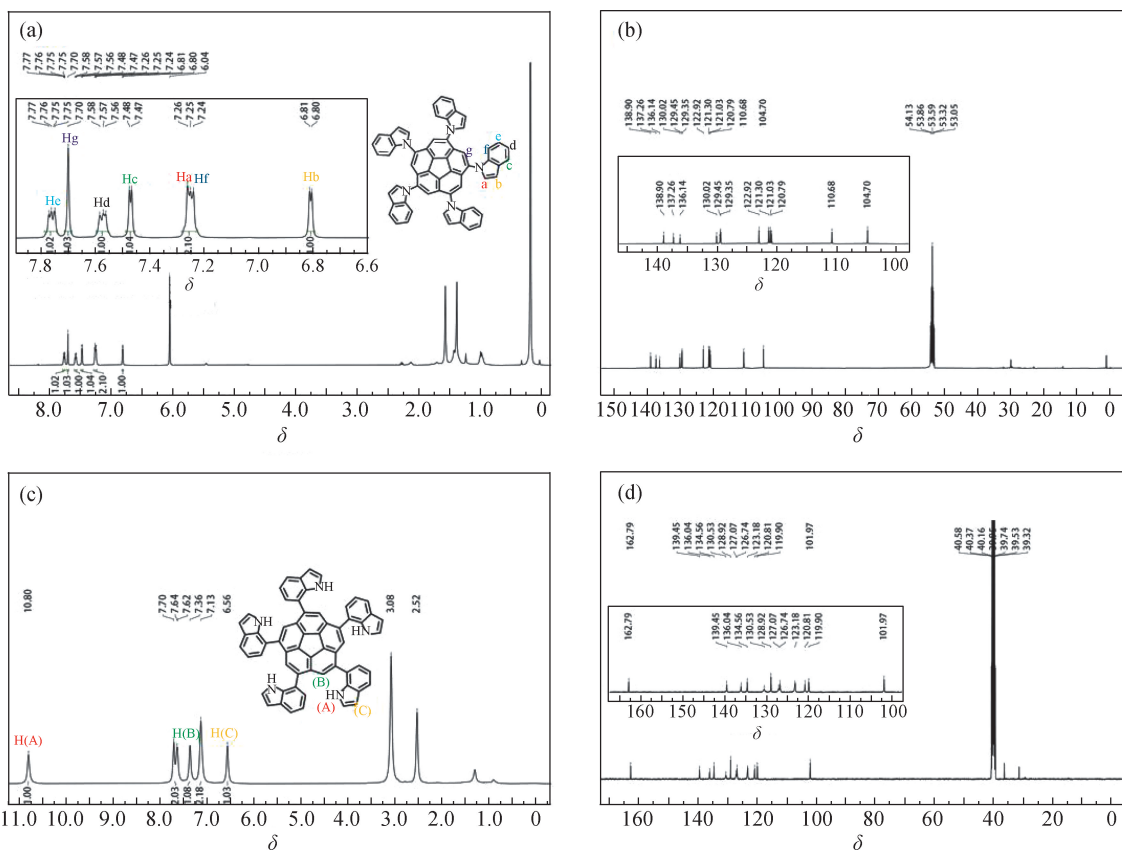


图 3 化合物 1(a, b) 和 2(c, d)的¹H-NMR(a, c)和¹³C-NMR(b, d)谱图

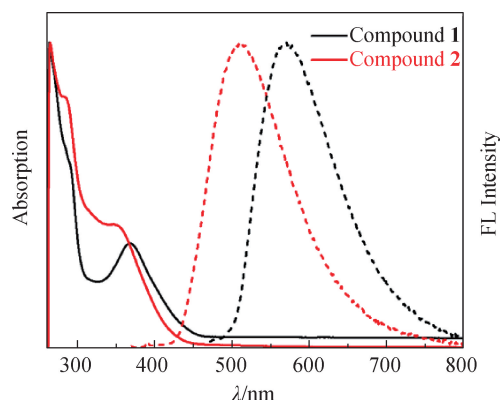
Fig. 3 ¹H-NMR (a, c) and ¹³C-NMR (b, d) spectra of compounds 1 (a, b) and 2 (c, d)

C₂D₆SO, 298 K) δ: 162.79, 139.45, 136.04, 134.56, 130.53, 128.92, 127.07, 126.74, 123.18, 120.81, 119.90, 101.97.

2.2 光电性质及前线分子轨道

紫外-可见吸收光谱(图 4 实线)显示,化合物 1 和 2 的最大吸收波长分别位于 368 和 354 nm, 归属于 n→π* 的电子跃迁. 二者的吸收边带分别在 458 和 451 nm, 根据该数值计算得出二者的最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能级差分别为 2.71 和 2.75 eV, 反映出氮原子直接与心环烯连接的化合物 1 能够引起分子结构更大程度的共轭, 使其相较于化合物 2 吸收波长发生红移. 根据荧光发射光谱(图 4 虚线)可知, 化合物 1 和 2 的发射波长分别为 570 和 515 nm, 与化合物 2 相比, 化合物 1 的发射峰明显红移, 这与紫外-可见吸收光谱图中的趋势一致. 根据荧光衰减曲线(图 5)计算得出二者的荧光寿命(τ_s)分别为 0.54 和 3.62 ns, 化合物 1 的荧光量子产率(Φ_F)仅为 0.35%, 而化合物 2 的荧光量子产率可达 6.31%, 约为化合物 1 的 18 倍. 这是由于 DMF 作为氢键受体与化合物 2 中氮原子上的氢原子之间

形成分子间氢键, 能够增加分子的刚性, 有效抑制分子受激发后的非辐射衰减过程, 从而延长荧光寿命, 提高荧光量子产率.



化合物 1 和 2 的激发波长分别为 368 和 354 nm.

图 4 化合物 1(黑)和化合物 2(红)在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱(实线)和荧光发射光谱(虚线)
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra (full line) and fluorescence emission spectra (dotted line) of compound 1 (black) and compound 2 (red) in DMF

图 6 为 CV 和 DPV 曲线. 从 DPV 曲线可以看出, 化合物 **1** 存在一个不可逆的氧化峰, 化合物 **2** 存在两个不可逆的氧化峰, 由 CV 扫描峰值确定二者的第一

氧化电位分别为 0.84 和 0.52 V, 可以推断出化合物 **1** 和 **2** 相应的 HOMO 能量分别为 -5.64 和 -5.32 eV, 由此反映出化合物 **2** 比化合物 **1** 更容易失去电子.

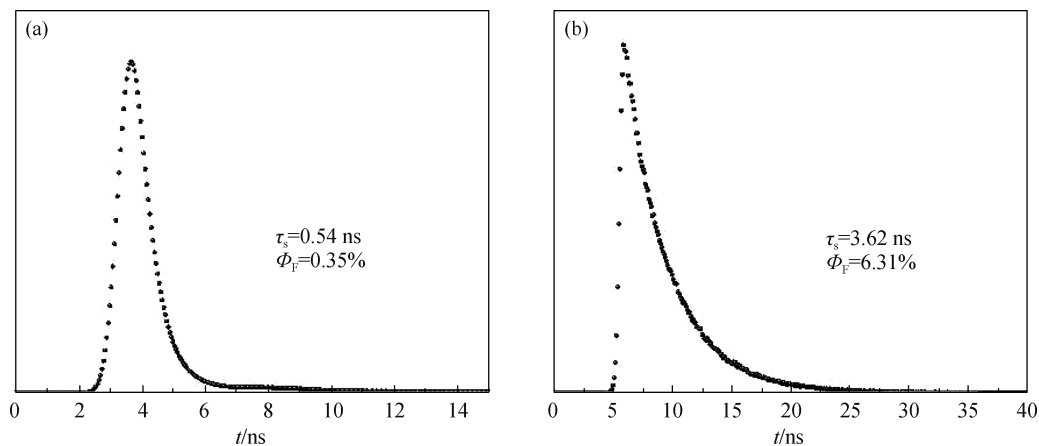


图 5 化合物 **1**(a)和 **2**(b)在 DMF 中的荧光衰减曲线

Fig. 5 Fluorescence decay curves of compounds **1** (a) and **2** (b) in DMF

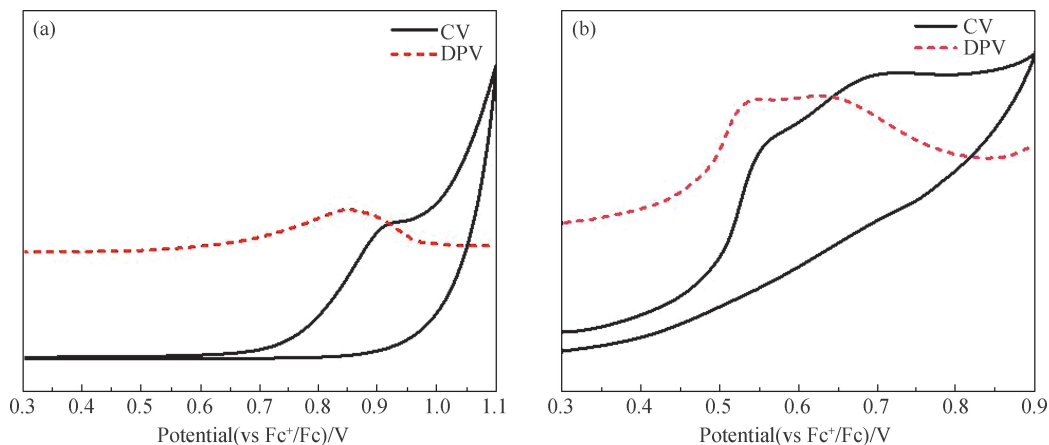


图 6 化合物 **1**(a)和 **2**(b)的 CV 和 DPV 曲线

Fig. 6 CV and DPV curves of compounds **1** (a) and **2** (b)

为更深入地了解化合物 **1** 和 **2** 的电子结构, 使用 Gaussian 16 软件, 在 B3LYP-31G(d, p) 水平下采用 DFT 分别对化合物 **1** 和 **2** 的前线分子轨道以及主要电子跃迁进行理论计算. 从图 7 可知, 化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO 与 LUMO 均是二重简并的, 二者的 HOMO 离域在外接的吡啶基团上, 而 LUMO 则离域在心环烯部分. DFT 计算得出化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO 能量分别为 -5.62 和 -5.49 eV, 与根据 CV 测试计算得到的结果 (-5.64 和 -5.32 eV) 基本一致. 二者的 HOMO 与 LUMO 之间的能级差分别为 3.38 和 3.49 eV, 化合物 **2** 的能级差比化合物 **1** 的高, 与根据带边吸收值计算得到的能级差 (2.71 和 2.75 eV) 趋势一致. 通过含时 DFT(TD-DFT) 进一步计算化合物 **1** 和 **2** 的主要电

子跃迁情况, 结果显示二者吸收波长最大值分别位于 435 和 403 nm 处, 均源于二重简并的 HOMO 激发至二重简并的 LUMO, 激发能分别为 2.85 和 3.07 eV, 这表明在化合物 **1** 中电子更容易发生跃迁, 导致吸收光谱和发射光谱发生红移.

3 结 论

本研究分别以 1,3,5,7,9-五氯代心环烯与吡啶的亲核芳香取代反应, 以及 1,3,5,7,9-五硼酯代的心环烯与 7-溴吡啶的 Suzuki 偶联反应, 合成了两个互为位置异构体的化合物 **1** 和 **2**, 并通过 MALDI-TOF-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 进行结构表征. 吸收光谱和

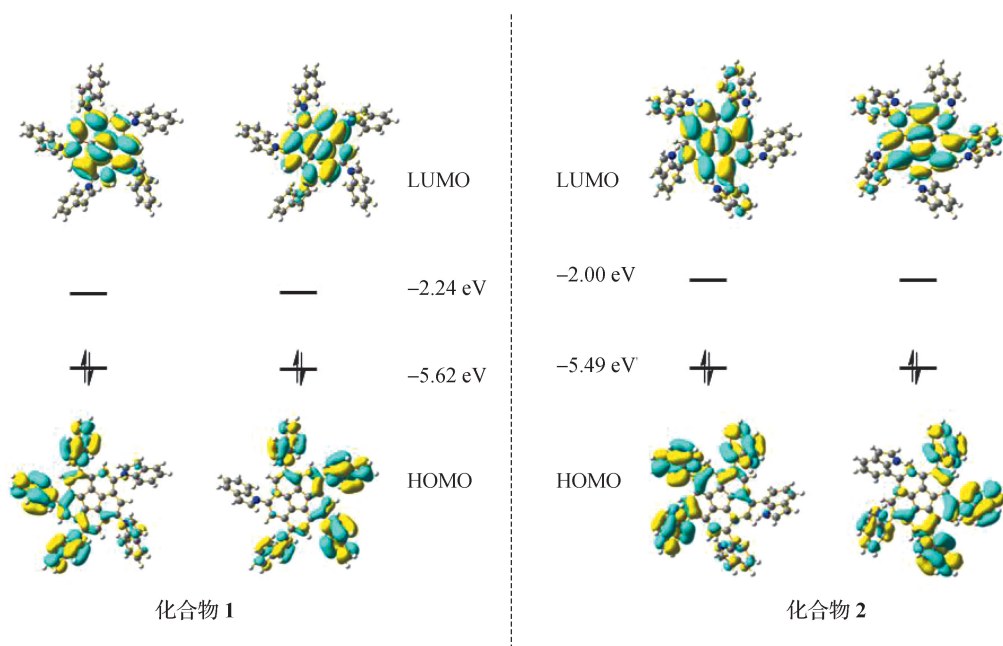


图 7 化合物 1 和 2 的前线分子轨道能级

Fig. 7 Frontier molecular orbital energy levels of compounds 1 and 2

荧光发射光谱结果表明,以 C—N 键修饰的化合物 1 中分子结构共轭程度更大,导致其吸收和发射波长发生红移,而以 C—C 键修饰的化合物 2 与 DMF 之间的氢键作用增加了分子结构刚性,有效抑制了分子受激发后的非辐射衰减过程,从而延长荧光寿命,荧光量子产率明显提高. 电化学测试表明,化合物 2 相较于化合物 1 具有更高的 HOMO 能量,表现出更容易失去电子的性质. 因此,互为位置异构体的化合物 1 和 2 不仅在分子结构上存在明显差异,在溶解性和光电性质方面同样表现出一定差异.

参考文献:

- [1] HUANG T T, DING Z L, LIU H, et al. Electron-transporting boron-doped polycyclic aromatic hydrocarbons: facile synthesis and heteroatom doping positions-modulated optoelectronic properties[J]. Chinese Chem Lett, 2024, 35 (4): 109117.
- [2] DING J S, DONG S Z, ZHANG M, et al. Efficient pure near-infrared organic light-emitting diodes based on tris (2,4,6-trichlorophenyl) methyl radical derivatives[J]. J Mater Chem C, 2022, 10(38): 14116-14121.
- [3] NAKANO M, NAKANO K, TAKIMIYA K, et al. Two isomeric perylenothiophene diimides: physicochemical properties and applications in organic semiconducting devices[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(8): 2267-2275.
- [4] MENG G Y, CHEN X, WANG X, et al. Isomeric bright

sky-blue TADF emitters based on bisacridine decorated DBNA: impact of donor locations on luminescent and electroluminescent properties[J]. Adv Opt Mater, 2019, 7 (11): 1900130.

- [5] SEIDERS T J, BALDRIDGE K K, ELLIOTT E L, et al. Synthesis and quantum mechanical structure of *sym*-pentamethylcorannulene and decamethylcorannulene[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(32): 7439-7440.
- [6] HANSON J C, NORDMAN C E. The crystal and molecular structure of corannulene, C₂₀H₁₀ [J]. Acta Crystallogr Sect B, 1976, 32(4): 1147-1153.
- [7] AYALON A, RABINOVITZ M, CHENG P C, et al. Corannulene tetraanion: a novel species with concentric anionic rings[J]. Angew Chem Int Ed, 1992, 31(12): 1636-1637.
- [8] SCOTT L T, HASHEMI M M, BRATCHER M S. Corannulene bowl-to-bowl inversion is rapid at room temperature[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(5): 1920-1921.
- [9] SEIDERS T J, BALDRIDGE K K, GRUBE G H, et al. Structure/energy correlation of bowl depth and inversion barrier in corannulene derivatives; combined experimental and quantum mechanical analysis[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(4): 517-525.
- [10] LOVAS F J, MCMAHON R J, GRABOW J U, et al. Interstellar chemistry: a strategy for detecting polycyclic aromatic hydrocarbons in space[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(12): 4345-4349.

- [11] GRUBE G H, ELLIOTT E L, STEFFENS R J, et al. Synthesis and properties of *sym*-pentasubstituted derivatives of corannulene[J]. *Org Lett*, 2003, 5(5): 713-716.
- [12] BAUERT T, MERZ L, BANDERA D, et al. Building 2D crystals from 5-fold-symmetric molecules [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(10): 3460-3461.
- [13] KANG J, MIYAJIMA D, ITOH Y, et al. C_5 -symmetric chiral corannulenes; desymmetrization of bowl inversion equilibrium via "intramolecular" hydrogen-bonding network[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(30): 10640-10644.
- [14] PAPPO D, MEJUCH T, REANY O, et al. Diverse functionalization of corannulene; easy access to pentagonal superstructure[J]. *Org Lett*, 2009, 11(5): 1063-1066.
- [15] MATTARELLA M, BERSTIS L, BALDRIDGE K K, et al. Synthesis of bioconjugated *sym*-pentasubstituted corannulenes; experimental and theoretical investigations of supramolecular architectures[J]. *Bioconjugate Chem*, 2014, 25(1): 115-128.
- [16] STEPIEŃ M, GONKA E, ŻYŁA M, et al. Heterocyclic nanographenes and other polycyclic heteroaromatic compounds; synthetic routes, properties, and applications [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(4): 3479-3716.
- [17] TOKIMARU Y, ITO S, NOZAKI K. Synthesis of pyrrole-fused corannulenes; 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides to corannulene[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(49): 15560-15564.
- [18] WANG Y J, ALLEMANN O, BALABAN T S, et al. Chiral atropisomeric indenocorannulene bowls; critique of the Cahn-Ingold-Prelog conception of molecular chirality[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(22): 6470-6474.
- [19] XIE F F, FINNEY N S. Synthesis and optical properties of mono- and diaminocorannulenes[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(72): 10525-10528.
- [20] 朱正钟, 李姝慧, 陈佐长, 等. 1,3,5,7,9-五吡啶基心环烯的合成与表征[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2019, 58(5): 485-490.
- [21] 张逸璐, 姚春瑞, 张前炎, 等. 1,3,5,7,9-五吡啶心环烯的合成及配位自组装[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2024, 63(1): 49-55.
- [22] 曾静, 谢晓明, 李姝慧, 等. 1,3,5,7,9-五吩噻嗪基与 1,3,5,7,9-五吩恶嗪基心环烯的合成与表征[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2022, 61(5): 786-793.
- [23] 谢素原, 徐云彦, 张前炎. 一类五元含氮环取代的碗烯分子和衍生物及其制备与应用: CN107141243B[P]. 2019-11-26.
- [24] LI X P, BARYSHNIKOV G, DENG C, et al. A three-dimensional ratiometric sensing strategy on unimolecular fluorescence-thermally activated delayed fluorescence dual emission[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 731.
- [25] WANG T, SU X G, ZHANG X P, et al. Aggregation-induced dual-phosphorescence from organic molecules for nondoped light-emitting diodes [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(51): 1904273.
- [26] ELISEEVA M N, SCOTT L T. Pushing the Ir-catalyzed C-H polyborylation of aromatic compounds to maximum capacity by exploiting reversibility[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(37): 15169-15172.

(责任编辑:曾礼娜)