

## 莱啉酰亚胺类化合物的邻位 C—H 键功能化研究进展

吴孔川 卢铠洪 林建斌\* 张慧君\*

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

**摘要** 莱啉酰亚胺是一类重要的功能有机染料。独特的缺电性共轭骨架与优异的光电性质使其成为多环芳烃家族中的重要成员,在有机场效应晶体管、有机光伏器件和生物医学传感等领域具有广阔的应用前景。对莱啉酰亚胺骨架的精准修饰不仅可以有效调控分子能级,还有利于实现分子间的可控组装,是高效创制新型  $\pi$ -分子材料的有效手段。早期,受合成方法的限制,莱啉酰亚胺骨架母核修饰的位点主要局限于电子云密度稍高的湾位,但在该位点引入取代基会扭曲  $\pi$ -平面,不利于  $\pi$ -分子之间的有效堆积。莱啉酰亚胺骨架邻位选择性修饰不影响母核的平面性,近年来受到广泛关注,催生出系列莱啉酰亚胺邻位 C—H 键功能化的新策略。根据成键类型不同,以茚二酰亚胺和萘二酰亚胺为例,系统总结了莱啉酰亚胺骨架邻位 C—H 键功能化的方法,以及邻位修饰对莱啉骨架光电性质和组装的影响。

**关键词** 莱啉酰亚胺;  $\pi$ -分子材料; C—H 键活化; 过渡金属催化

Research Progress in *Ortho*-C—H Bond Functionalization of Rylene Diimides

Wu, Kongchuan Lu, Kaihong Lin, Jianbin\* Zhang, Huijun\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Rylene diimides (RDIs) derivatives are an important class of functional organic dyes. With unique electron-deficient conjugated backbones and excellent photoelectronic properties, these polycyclic aromatic hydrocarbons have wide applications in organic field effect transistors, organic photovoltaic devices, and biomedical sensing. Precise modification of the RDIs skeletons can not only regulate molecular energy levels, but also facilitate controllable assembly between  $\pi$ -molecules, which is an effective means to create new  $\pi$ -molecular materials. In the early stage, due to the limitation of synthetic methods, only modifications on the bay positions of RDIs can be achieved. However, the introduction of substituents on these sites would distort the  $\pi$ -plane of RDIs and was not conducive to effective  $\pi$ -stacking between molecules. The selective modifications of RDIs skeletons on the *ortho* positions do not affect the planarity of the skeletons, which have received much attention in recent years, leading to a series of efficient strategies toward *ortho*-functionalized RDIs. The methods of *ortho*-C—H bond functionalization of RDIs such as perylene diimides and naphthalene diimides, and the influence of *ortho*-modification on the photoelectronic properties and assembly of RDIs derivatives are summarized.

**Keywords** rylene diimides;  $\pi$ -conjugated materials; C—H bond activation; transition metal catalysis

以茚二酰亚胺(peryene diimides, PDI)和萘二酰亚胺(naphthalene diimides, NDI)为代表的莱啉酰亚胺分子是一类功能强大的非富勒烯受体材料<sup>[1]</sup>。它们具有出色的化学稳定性、光/热稳定性、结构可修饰性,以及高电子迁移率和高电子亲和力等特点。对此类骨架结构的精准修饰使其在有机太阳能电池、有机发光二极管、场效应晶体管 and 生物医学传感等领域展现出巨大的应用潜力<sup>[2]</sup>。

$\pi$ -分子结构的高效创制是获得具有优异光电性能新材料的关键。早期,由 3,4,9,10-茚四甲酸二酐或 1,4,5,8-萘四甲酸二酐等酸酐出发,通过简单的 *N*-酰化反应可以合成一系列氮端(*imide* position)取代基不同的莱啉酰亚胺分子。改变酰亚胺氮端取代基的立体结构,可以有效改善莱啉酰亚胺分子的溶解度和自组装行为,但对其母核电子结构及光电性质影响甚微。利用芳香亲电卤代反应可以高选择性地莱啉酰亚胺骨架的湾位(*bay*

\* Corresponding authors. E-mail: meghjzhang@xmu.edu.cn; jb.lin@xmu.edu.cn

Received November 30, 2022; revised January 20, 2023; published online February 6, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22171237, 22271239, 22071208) and the Youth Innovation Foundation of Xiamen (No. 3502Z20206058).

国家自然科学基金(Nos. 22171237, 22271239, 22071208)和厦门市青年创新基金(No. 3502Z20206058)资助项目。

position)引入卤素基团,为后续进一步的骨架修饰创造了条件.以PDI为例(图1),利用亲电卤代反应可高选择性合成PDI湾位卤代的产物,接下来利用钯催化的偶联反应,可进一步构建系列湾位官能团化的PDI衍生物.对这类PDI衍生物的结构性质研究表明,湾位修饰能达到提高溶解度和改变分子能级的目的,但湾位取代基之间的位阻效应使PDI的母核骨架发生扭曲,减弱了分子间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,不利于分子间有效的电荷传输<sup>[3]</sup>.与酰亚胺氮端和母核湾位修饰不同,邻位(*ortho position*)修饰不影响母核的平面性,能更好地平衡结构、性质及组装之间的关系.比如,PDI母核邻位修饰后(图1), $\pi$ -骨架仍是平面的,因此不影响分子之间的有效堆积,而且邻位引入不同取代基还可有效调控光电性质,更有利于设计和开发理想的有机功能材料<sup>[4]</sup>.

由于PDI邻、湾位电子云密度的差异,芳香亲电卤代反应往往更容易发生在相对富电子的湾位.早期,为了实现邻位修饰,需要预先在PDI湾位引入占位原子,但这并不能真正解决湾位取代基位阻效应带来的PDI骨架扭曲问题<sup>[5]</sup>.近十多年来,随着过渡金属催化C—H键活化策略的快速发展<sup>[6]</sup>,已经可以利用该策略实现对莱啉酰亚胺骨架邻位的选择性修饰.以PDI分子的固有羰基作为导向基团,辅助金属催化邻位C—H键的选择性活化及转化,已成功实现PDI邻位C—H键的烯基化、

卤代、烷基化、芳基化、硼酸酯化等.除此以外,还有部分利用锂试剂、格氏试剂等亲核试剂通过1,4-共轭加成实现PDI邻位选择性功能化的例子.本文将重点围绕PDI和NDI的C—H键功能化反应,介绍目前莱啉酰亚胺邻位选择性修饰的方法与应用研究进展.

## 1 过渡金属催化PDI邻位C—H键官能团化及后续转化

近几十年来,C—H键活化与高效转化因具有原子经济性和步骤经济性等优势,已广泛应用于重要药物候选分子和有机光电材料分子等优势骨架的合成与后期修饰中<sup>[7]</sup>.要在含有多个C—H键的有机分子结构中,实现某个或某类C—H键的选择性活化,目前主要有两类策略:(1)利用底物分子中不同C—H键的活性或位阻差别实现C—H键的选择性活化;(2)通过导向基团辅助过渡金属催化的方法,实现特定位置C—H键的选择性官能团化.后一种策略中的导向基团种类丰富,可以是含氮、氧、硫、磷等杂原子的各类官能团.莱啉酰亚胺结构中固有的羰基与过渡金属有弱配位作用,因此有望作为导向基团辅助金属选择性活化邻位C—H键.接下来,根据成键类型不同,系统梳理过渡金属催化PDI邻位C—H键的功能化反应.

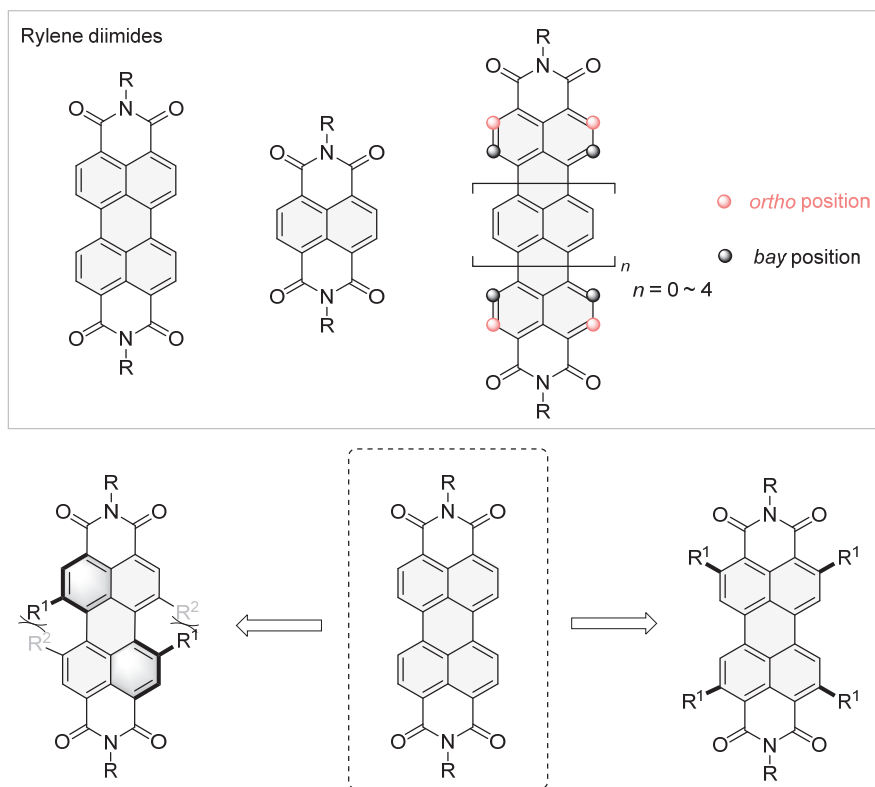


图1 莱啉酰亚胺的化学结构及常见修饰位点(以PDI为例)

Figure 1 Chemical structures of rylene diimides and common modification sites (taking PDI as an example)

## 1.1 过渡金属催化 PDI 邻位 C—C 键偶联反应

### 1.1.1 过渡金属催化 PDI 邻位 C—H 键烷基化和芳基化

2009 年, Shinokubo 和 Osuka 等<sup>[8a]</sup>以配合物 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (6 mol%)为催化剂, 末端烯烃为偶联试剂, 首次成功实现 PDI 的邻位烷基化(图 2). 酰亚胺氮端为 1-乙基丙基或 2,6-二异丙基苯基的 PDI 衍生物都可用于该反应, 但后者溶解度稍差, 因此反应时间需要更长. 脂肪族、芳香族末端烯烃及乙烯基硅都可作为偶联试剂用于该反应, 其中乙烯基硅参与反应得到 **1a**、**1d** 和 **2a** 的产率均大于 90%, 而烷基、芳基取代的末端烯烃参与反应得到的 **1b**、**1c**、**2b**、**2c** 的产率仅为中等(45%~69%). 与底物 PDI 相比, 烷基化产物 **1a**~**1d** 与 **2a**~**2c** 的溶解度显著提高, 其中 **1a** 可溶于乙酸乙酯, **1b** 能溶于温热的己烷. 化合物 **1c** 的 X 射线单晶结构表明在邻位引入 2-环己基乙基不影响母核的平面性, 而且, 进一步的光谱研究说明邻位烷基化能改善 PDI 的固态荧光性质, 比如 **2a** 的粉末样品在 635 nm 有最大发射, 且荧光量子产率达 0.59. 随后, Marks 和 Wasielewski 等<sup>[8b]</sup>发现该催化体系不仅适用于 PDI 骨架, 还适用于其它类型酞亚胺骨架的邻位烷基化. 2009 年, Shinokubo 和 Osuka 等<sup>[9]</sup>继续以 PDI 为底物, 芳基硼酸新戊二醇酯为偶联试剂,  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (20 mol%)为催化剂, 成功合成邻位四芳基取代的 PDI 衍生物 **3**(图 2). 该反应中, 助溶剂均三甲苯的加入可以提高反应温度. 将频哪酮溶剂替换成频哪酮/均三甲苯( $V: V=1:1$ )后, **3a** 的收率从 57%提高至 83%, 反应时间从 40 h 缩短至 21 h. 在该条件下, 无论是含吸电子( $\text{CF}_3$ )还是给电子取代基( $\text{OMe}$ 、 $\text{Me}$ 、 $\text{NMe}$ )的芳基硼酸酯, 均能以较好的收率得到目标产物(69%~83%). 遗憾的是, PDI 与 4-溴苯基硼酸酯反应仅能得到产率为 12%的产物 **3c**, 50%的原料被回收. 此外, 含强吸电子取代基的对硝基苯硼酸酯不能参与该偶联

反应, 说明该偶联反应的普适性并不高. 之后, 作者也表征了邻位四芳基取代的 PDI 衍生物的结构和光物理性质. 其中 **3c**~**3d**、**3f** 的晶体结构表明 PDI 的母核仍为高度平面的结构, 且芳基之间较大的空间位阻使得 PDI 骨架之间没有明显的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用. 光谱和电化学研究显示通过改变芳基对位取代基的电子性质能够有效调节 PDI 的荧光和电化学性质. 例如含有强给电子取代基的化合物 **3b** 和 **3f** 的荧光被完全猝灭, 而含有吸电子基团的化合物 **3d** 则表现出较高的荧光量子产率(0.75).

### 1.1.2 过渡金属催化 PDI 邻位 C—H 键烯基化和炔基化

在上述 Shinokubo 等的工作中, 需要用到活泼的零价 Ru 配合物 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 活化邻位 C—H 键, 且催化剂负载量和反应温度均较高, 不利于后续应用和推广. 2016 年, 我们课题组<sup>[10]</sup>分别以相对稳定易得的二价钌配合物 $([\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2)$ 和三价铑配合物 $([\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2)$ 为催化剂前体, 催化 PDI 邻位 C—H 键的烯基化反应, 成功构筑系列邻位四烯基取代的 PDI 衍生物 **4**~**6** (图 3a). 其中, 当偶联试剂为含吸电子取代基的末端烯烃时(如丙烯酸酯、苯基乙烯基酮等), 以 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2/\text{AgSbF}_6$  为催化剂反应效果最佳, 酰亚胺氮端为直链和支链的 PDI 衍生物均可参与反应, 并以 33%~82%的收率得到相应的邻位四烯基化产物 **4a**~**4d** 和 **5a**~**5c**; 当偶联试剂为芳香族末端烯烃时, 以 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2/\text{AgSbF}_6$  为催化剂反应效果最好, 可以 96%的收率得到邻位四烯基化产物 **6a**. 与底物 PDI 相比较, 邻位四烯基的引入极大地提高了其溶解度. 比如, 酰亚胺氮端为直链壬烷基的 PDI 在有机溶剂中溶解性很差, 在二氯甲烷中只能微溶, 但邻位引入烯基的 **5a**~**5c** 在二氯甲烷和四氢呋喃等有机溶剂中均有很好的溶解性. 对邻位四烯基取代 PDI 衍生物的光电性质研究表明, 在邻位引入含缺电子取代基的烯基可以有效降低 LUMO 能级.

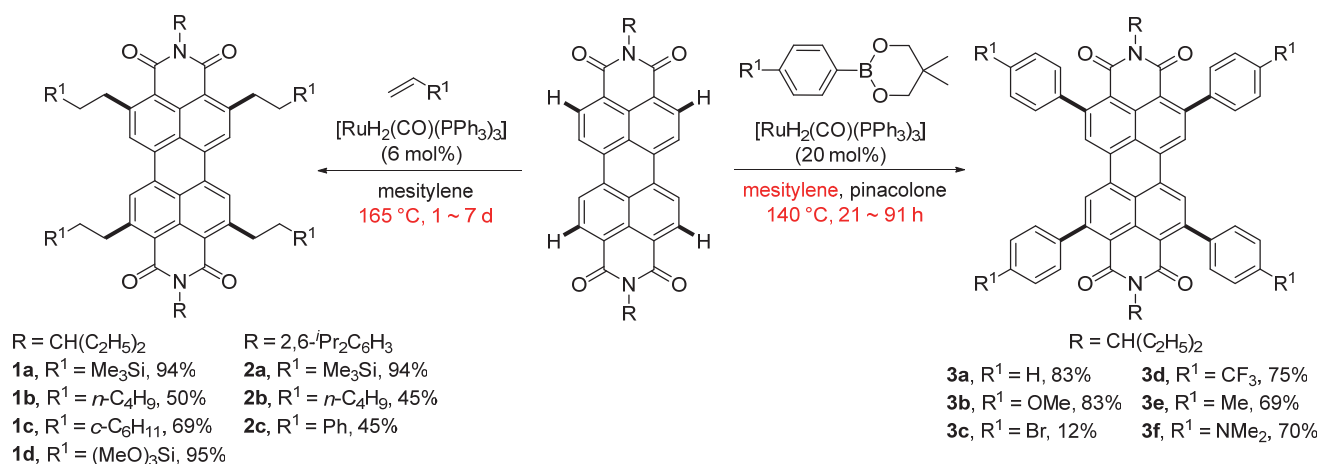


图 2 金属钌催化 PDI 邻位烷基化和芳基化反应<sup>[8-9]</sup>

Figure 2 Ruthenium-catalyzed *ortho*-alkylation and arylation of PDI<sup>[8-9]</sup>

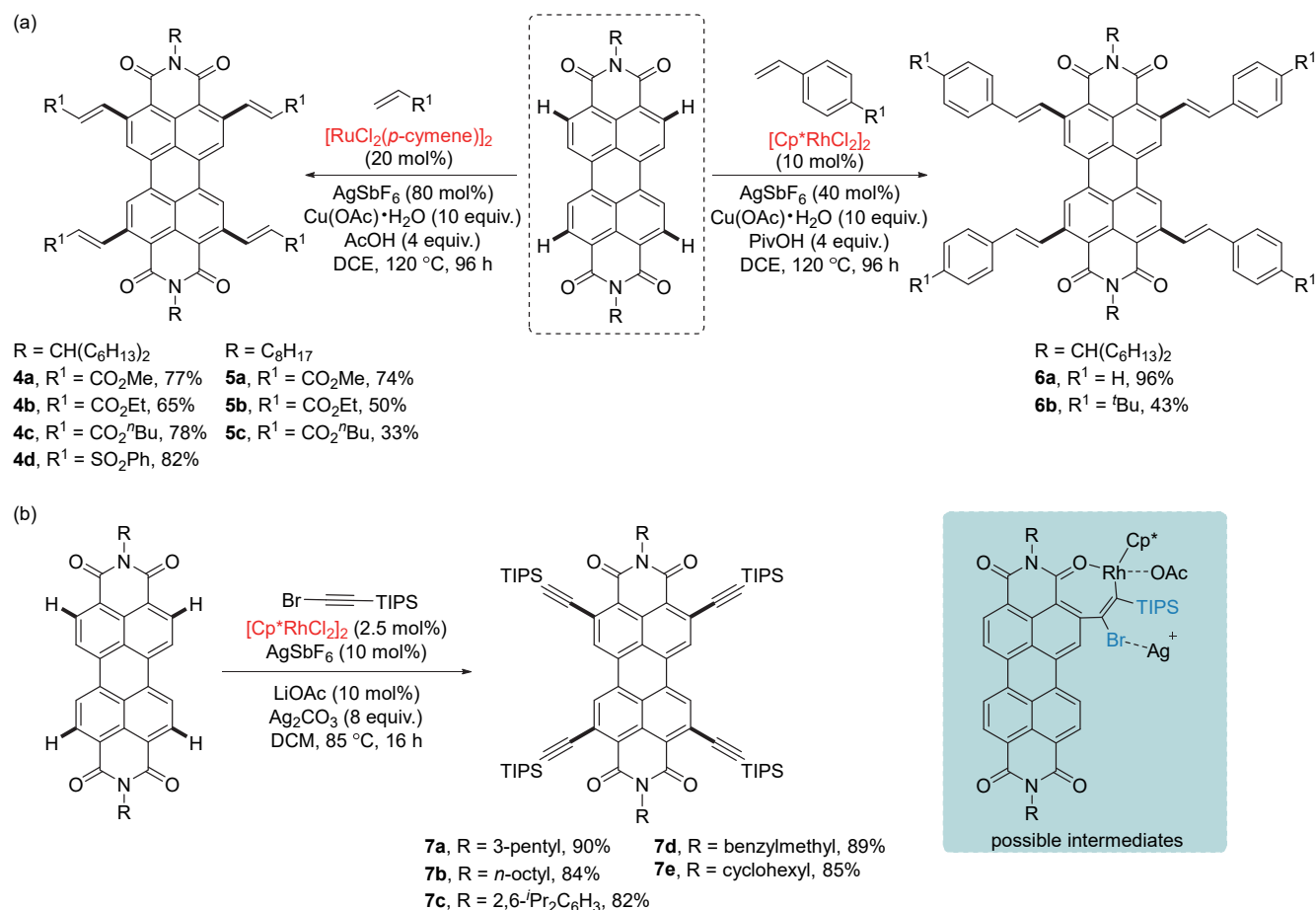


图3 金属钌或铑催化PDI邻位C—H键活化构建C—C键<sup>[10,12]</sup>

Figure 3 Ruthenium- or rhodium-catalyzed *ortho* C—H bond activation of PDI for direct C—C bond formation<sup>[10,12]</sup>

同时,由于PDI衍生物母核共轭面积的增加,PDI分子之间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用显著增强,因而可以改变其固有的堆积方式.利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)技术对它们的固体形貌进行表征,可发现未修饰的PDI分子表现为粒径小于10  $\mu\text{m}$ 的纳米球堆积态,而化合物**4a**表现为一维纳米带结构,说明在PDI邻位引入烯基能够有效平衡分子本身性质与有序组装之间的关系.

邻位炔基化的茚啉酮亚胺分子是合成噻吩、硒吩和吡咯等杂环并茚啉酮亚胺衍生物的优良前体.杂原子的引入使它们具有较窄的HOMO-LUMO能隙,因此表现出优良电子传输特性<sup>[11]</sup>.2022年,Mukherjee和Kapur等<sup>[12]</sup>以 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2/\text{AgSbF}_6$ 为催化剂,(溴乙炔基)三异丙基硅烷为炔基化试剂,实现PDI邻位C—H键的直接炔基化反应(图3b).反应过程中使用8 equiv.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 为氧化剂.推测机理显示,银离子在反应中起到至关重要的作用,它还能促进炔烃插入的铑杂环中间体(图3b)中溴离子的离去.化合物**7a**的X射线单晶结构表明PDI母核呈现高度的平面构型,并且分子之间通过甲苯分子

形成交替的 $\pi$ - $\pi$ 堆积.作者还从**7a**出发,通过脱硅后再与苄基叠氮或邻甲氧基苯甲醛肟进行环加成反应,分别合成了PDI并三唑或异噻唑衍生物,展现了其进一步的合成应用潜力.

## 1.2 过渡金属催化PDI邻位C—H键硼酸酯化反应

芳基硼酸酯是合成化学的重要砌块,被广泛应用于天然产物、药物分子、有机功能材料等具有高附加值分子的合成<sup>[13]</sup>.芳基硼酸酯可以参与Suzuki偶联、Chan-Lam偶联,也可以进一步转化为羟基或卤原子取代的芳烃.因此,构建邻位硼酸酯基取代的PDI衍生物,有利于PDI骨架后续的精修.受Sawamura和Miyaura等<sup>[14]</sup>对Ir催化苯甲酸酯邻位硼酸酯化反应研究的启发,Shinokubo等<sup>[15]</sup>于2011年报道了 $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{COD}]_2$  (3 mol%)催化PDI邻位C—H键的硼酸酯化反应(图4).他们通过配体筛选,发现使用二叔丁基联吡啶为配体时,仅能以13%的收率得到单硼酸酯化产物;当使用三(3,5-双(三氟甲基)苯基)膦时,分别以37%和12%的收率得到单硼酸酯化和双硼酸酯化产物,但并未分离到三个或四个硼酸酯基取代的产物;当使用同样缺电子但空间位阻

较小的三(五氟苯基)膦作为配体时,才以较高收率和选择性得到邻位四硼酸酯化产物 **8a**~**8c**。其中 **8a** 的 X 射线单晶结构显示 PDI 母核为高度的平面结构,平均平面偏差只有  $1.5 \times 10^{-3}$  nm。此外,硼酸酯基团的位阻效应抑制了 PDI 单元之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。同年, Müllen 等<sup>[16]</sup> 以  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (50 mol%) 为催化剂,也实现了 PDI 的邻位四硼酸酯化反应(图 4)。其中,当酰亚胺氮端为支链烷基时,能以良好的收率(60%~70%)得到相应的产物 **8a** 和 **8d**; 而当酰亚胺氮端为 2,6-二异丙基苯基时,由于 PDI 底物的溶解性稍差,仅生成少量目标产物 **8e**,且不能从混合的单、双和三硼酸酯化产物中分离出来。他们参考 Kakiuchi 和 Chatani 等<sup>[17]</sup> 关于 Ru 催化芳香酮芳基化反应的研究,推测了反应可能的机理,认为频哪酮作为助溶剂在该反应中起到关键作用,它不仅抑制反应中 B-H 物种的生成,同时有效避免了酰亚胺基团的还原。以上两种策略均是通过过渡金属催化 PDI 的邻位 C-H 键活化,实现了 PDI 邻位四硼酸酯化产物的高效合成。以此类化合物为前体, Müllen 等<sup>[18]</sup> 还进一步合成了一系列邻位芳基、羟基、卤素、氰基取代的 PDI 衍生物,体现出该合成策略的应用潜力。

### 1.3 过渡金属催化 PDI 邻位卤代反应及其拓展研究

PDI 母核卤代的分子骨架是构建各类 PDI 衍生物的重要前体<sup>[19]</sup>。从 C-X 键(X=Cl, Br, I)出发,通过钯催化的偶联反应或芳香亲核取代反应,可以高效构建 C-N、C-S、C-O、C-C 键等,实现对 PDI 母核的有效修饰<sup>[3a,20]</sup>。早期,邻位卤代 PDI 的制备均是基于 Müllen 等<sup>[18]</sup> 的工作,从邻位硼酸酯基取代的 PDI 出发,经与氯化铜、溴化铜或碘化钠反应可以分别以 87%、92%、46% 的收率得到相应的卤代产物(图 5a)。但是,该方法需要以 PDI 起始通过两步转换得到相应产物,不仅步骤繁琐,而且每步产物的分离纯化都很困难,不利于后续的拓展研究。因此,需要发展更加高效的 PDI 邻位卤代策略。2017 年,我们课题组<sup>[21]</sup> 以  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  为催化剂前体, *N*-碘代丁二酰亚胺(*N*-Iodosuccinimide, NIS)为碘代试剂,成功实现邻位单、双、三、四碘代 PDI **9d**~**9i** 的高效、高选择性合成(图 5b)。将底物规模扩大至 10 mmol,反应仍能以 83% 的收率得到产物 **9e**,且后续纯化仅需通过简单地过滤和重结晶。该反应的高区域选择性与酰亚胺羰基的导向作用以及碘原子的位阻效应有关。若以 *N*-溴代丁二酰亚胺(*N*-Bromosuccinimide, NBS)

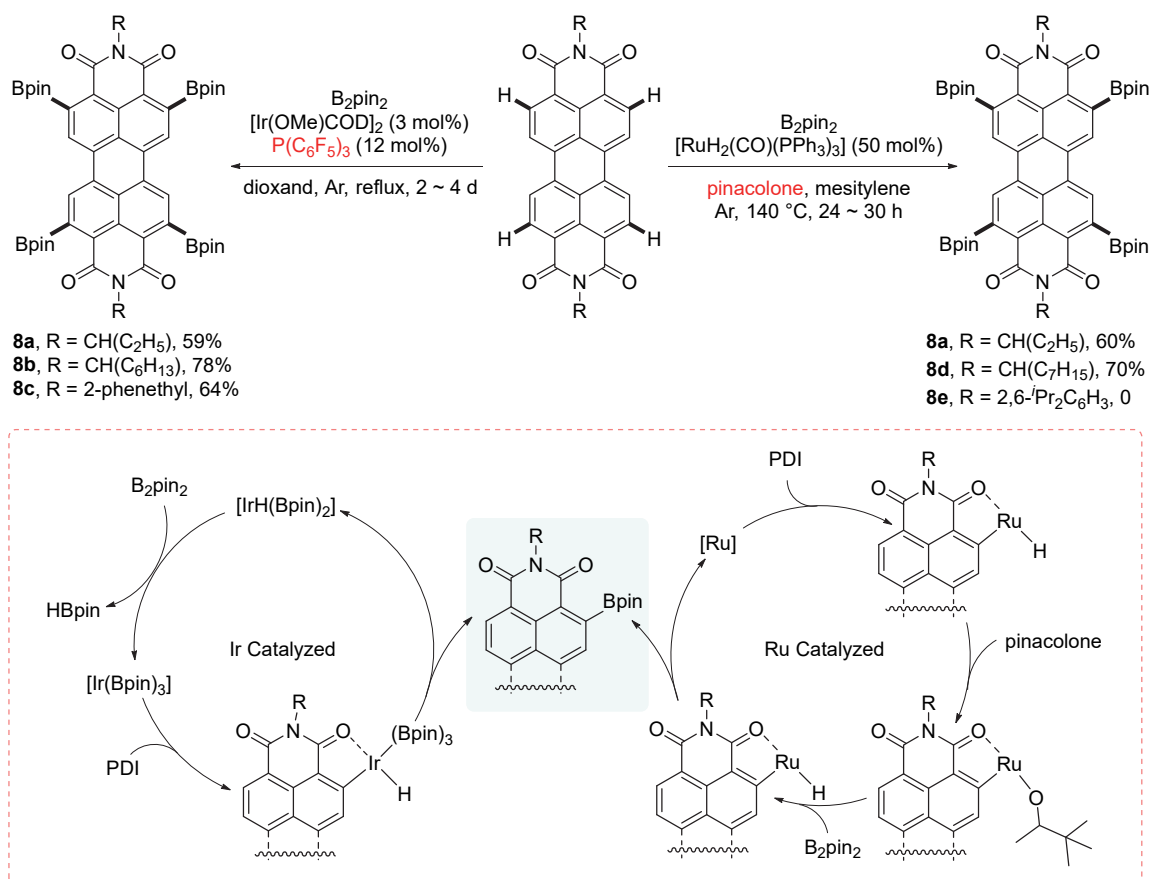
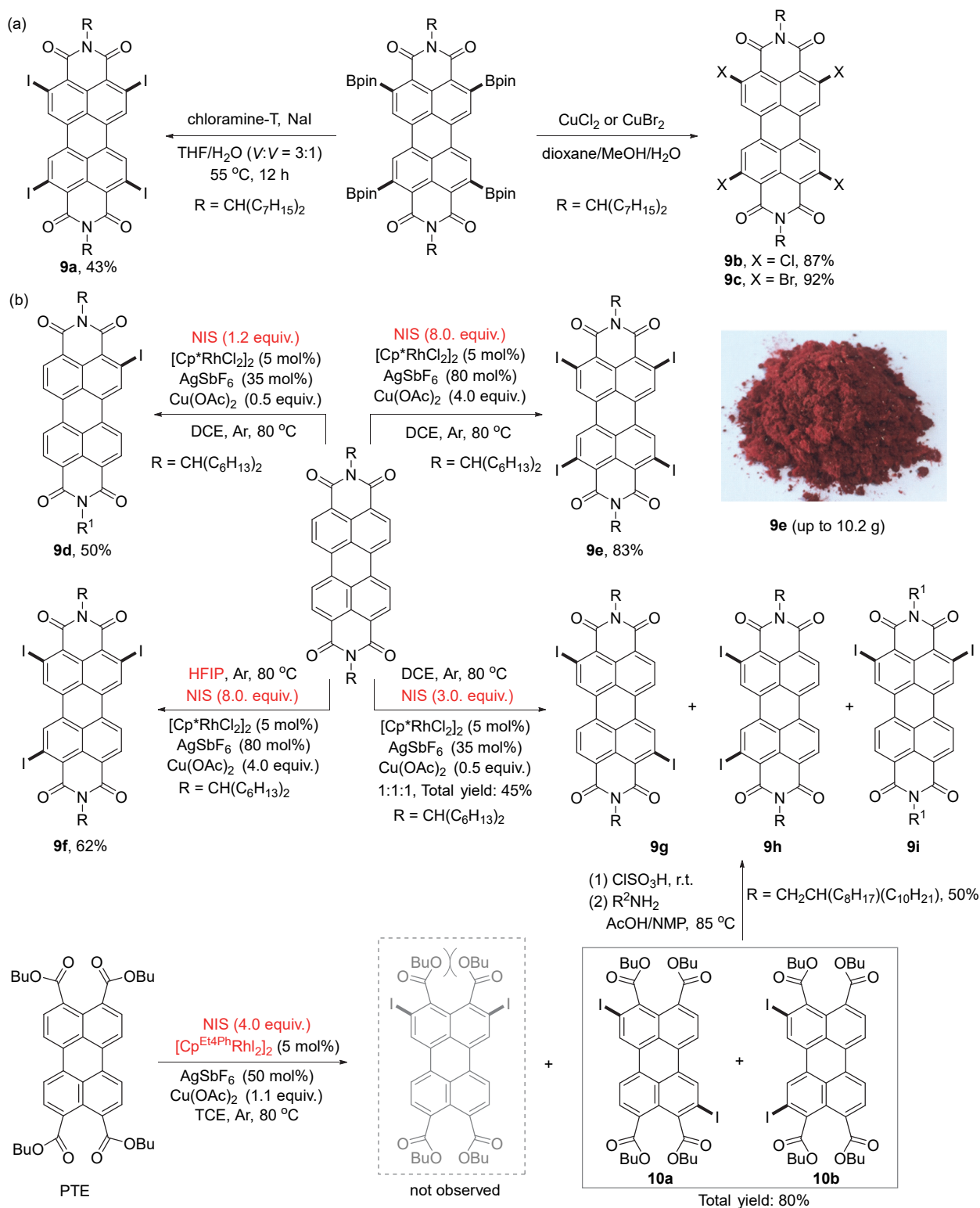


图 4 过渡金属催化的 PDI 邻位 C-H 硼酸酯化反应<sup>[15-16]</sup>

Figure 4 Transition metal-catalyzed *ortho* C-H bond boronization of PDI<sup>[15-16]</sup>

图5 邻位卤代PDI的合成<sup>[18,21-22]</sup>Figure 5 Synthesis of *ortho*-halogenated PDIs<sup>[18,21-22]</sup>

为卤素来源,会同时得到邻位和湾位卤代产物.该反应体系中过量的  $\text{AgSbF}_6$  既有助于铑配合物前体  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  的解聚,还能作为路易斯酸活化 NIS. 通过改变 NIS、 $\text{AgSbF}_6$ 、溶剂以及醋酸铜的用量,可以分别

得到相应的单、双、三碘代产物,为后续衍生化提供重要前体.例如,以六氟异丙醇(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol, HFIP)为溶剂,能以 62% 的收率得到三碘代产物 **9f**;降低碘代试剂 NIS (1.2 equiv.)和  $\text{AgSbF}_6$  (35

mol%)的用量,能以50%的收率得到单碘代产物**9d**;当碘代试剂NIS的用量为3 equiv.时,可以以45%的总产率得到三种二碘代产物**9g~9i**的混合物.值得注意的是,这三种二碘代产物的极性差别不大,因此很难通过柱色谱进行分离.最近,我们课题组<sup>[22]</sup>从重要的花系衍生物3,4,9,10-花四羧酸酯(tetrabutyl perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate, PTE)出发,同样以三价铈配合物 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ 为催化前体,利用花环上相邻两个酯基之间的位阻效应有效抑制同一萘环单元上的邻位双重碘代,从而高选择性地得到母核同侧二碘代和对角线型异侧二碘代两种产物**10a, 10b**(图5b, 47%).值得一提的是,使用我们课题组发展的含大位阻茂环配体的三价铈配合物 $[\text{Cp}^{\text{E4Ph}}\text{RhI}_2]_2$ 为催化剂,能以80%的收率获得**10a**和**10b**的混合物.当底物规模放大至5 mmol时,反应仍能以63%的收率得到相应产物.虽然**10a, 10b**的极

性相近难于分离,但它们经历水解和与胺缩合,高收率得到相应的同侧二碘代和对角线型异侧二碘代PDI衍生物**9g**和**9h**,并能通过柱色谱进行分离.

邻位卤代PDI的合成成为基于PDI骨架的新型 $\pi$ -分子的高效创制提供了重要基础<sup>[23]</sup>.我们课题组遵循功能导向合成的研究思路,以单碘代、同侧二碘代以及四碘代作为重要的合成砌块,合成了系列PDI衍生物,并深入探究其在 $\pi$ -分子可控组装和功能开发中的应用.

(1)利用邻位衍生化不影响PDI母核平面性的优势,通过平衡分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆积的吸引力和大位阻氮端侧链带来的排斥力,实现 $\pi$ -分子可控组装.2019年,我们<sup>[24]</sup>设计并合成一对邻位分别为单炔和双炔相连的PDI二倍体PEP(*ortho*-ethynylene-bridged PDI dyad)和PBP(*ortho*-butadiyne-bridged PDI dyad).它们可以通过 $\pi$ - $\pi$ 堆积形成四聚体(固体中)和二聚体(溶液中)两种离散型组装

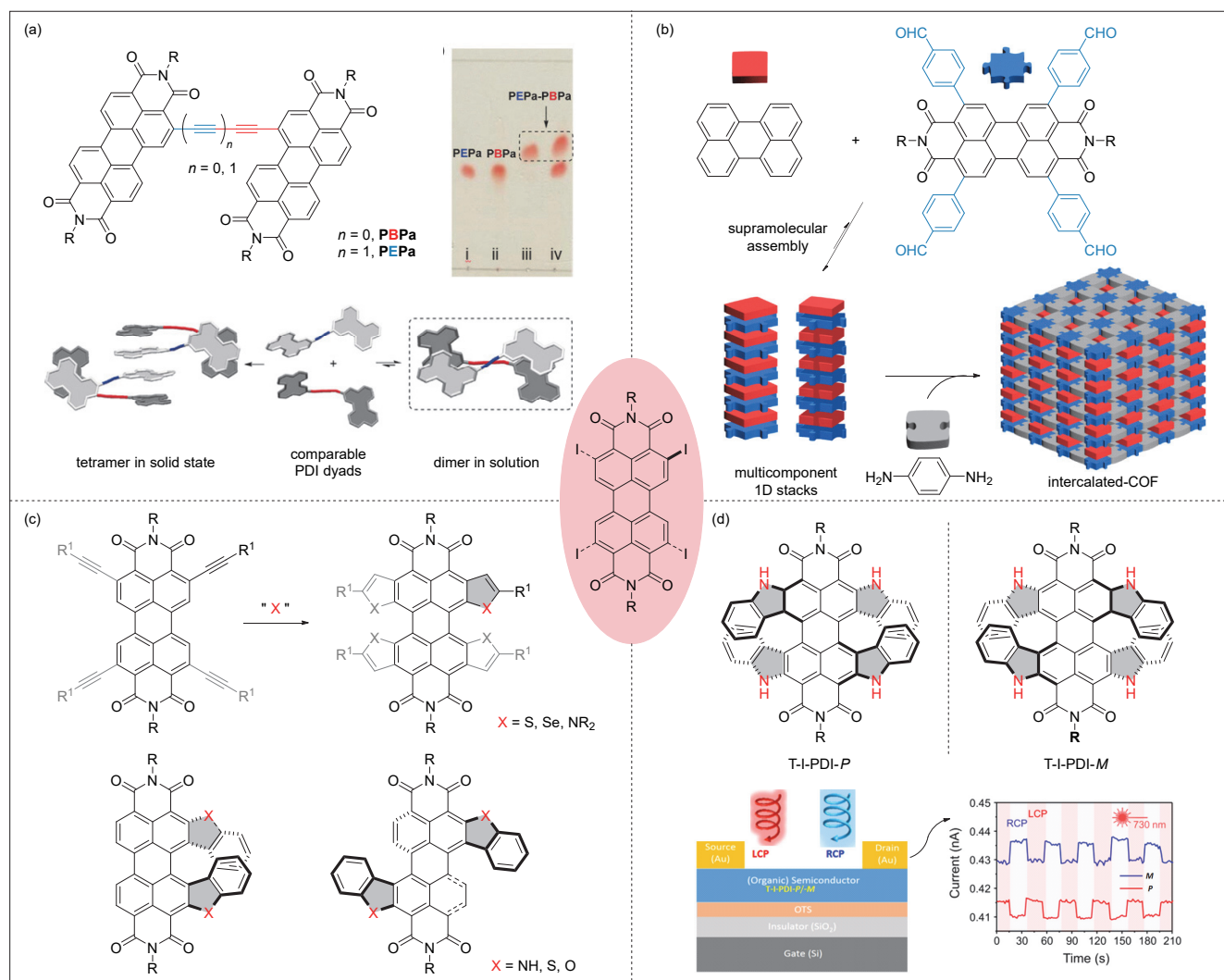


图6 (a, b) PDI邻位衍生化-基于PDI骨架的 $\pi$ -分子可控组装<sup>[24-25]</sup>, 以及(c, d) PDI邻位增环-手性有机功能材料开发<sup>[11b,22,29b]</sup>  
 Figure 6 (a, b) Selective *ortho*-functionalization of PDI-controllable assembly of  $\pi$ -molecules based on PDI skeletons<sup>[24-25]</sup>, and (c, d) selective *ortho*- $\pi$ -extension of PDI-development of chiral functional materials<sup>[11b,22,29b]</sup>

体(图 6a). 之后, 我们<sup>[25]</sup>从邻位四碘代的 PDI 出发, 通过在其邻位引入四个 4-醛基苯基单元, 并利用 PDI 分子间的位阻和 PDI 与萘分子间的 D-A (Donor-Acceptor)作用, 以对苯二胺为连接基元, 成功构建首例插层共价有机框架结构(Intercalated-COF)(图 6b).

(2)通过高选择性的 PDI 邻位增环, 开发手性功能分子. PDI 母核共轭体系的延伸能够有效改善其光电性能, 尤其是可以缩小 HOMO-LUMO 能级间隙、延长长波长处的紫外吸收/荧光发射区域、增加体系内电荷转移能力、降低分子的氧化/还原电位等. 然而早期, PDI 母核  $\pi$ -体系的横向扩展主要从湾位卤代的 PDI 底物出发, 往往得到的是吸收光谱蓝移的 PDI 湾位增环产物. 而且由于结构的平面性, PDI 分子间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用增强, 溶解度降低、电荷重组和激基缔合物的形成增加<sup>[26]</sup>. 基于此, 我们由邻位碘代 PDI 出发, 开始发展 PDI 的“邻-湾位增环”策略. 2018 年, 我们课题组<sup>[11b,27]</sup>以四碘代 PDI 为底物, 通过 Sonogashira 偶联及后续噻吩、硒吩或吡咯环化, 得到系列 PDI 邻-湾位并杂环衍生物(图 6c). 同时期, 王朝晖和姜玮团队<sup>[11a,28]</sup>以 PDI 邻位 C—H 键硼酸酯化后再转溴制得的四溴代 PDI 出发, 也发展了高选择性的 PDI 邻-湾位噻吩环化反应. 该类型分子将含杂原子的螺烯骨架与 PDI 单元融合, 不仅继承了 PDI 单元宽吸收的特点, 还具有螺烯骨架的手性特点. 最近, 我们<sup>[29]</sup>还从邻位四碘代 PDI 出发, 利用“骨架整合”策略构筑

具有稳定手性的 PDI 并杂环双-[7]螺烯衍生物 T-I-PDI (图 6d). 进一步的器件研究发现, 以该分子为活性层制备的有机场效应晶体管表现出双极性电荷传输的特性, 并首次实现了近红外区域内对圆偏振光的选择性检测.

## 2 PDI 邻位 C—H 键官能团化的其它方法

由于 PDI 的强缺电性特点, 还可通过亲核试剂与 PDI 发生 1,4-共轭加成后氧化芳构化的方法, 高选择性地在其邻位引入官能团. 2010 年, 石志强等<sup>[30]</sup>尝试利用强亲核性的二苯基磷锂试剂(Lithium diphenylphosphide, DPPLi)与湾位溴代 PDI 反应合成相应的湾位二苯基磷取代的 PDI 衍生物, 但意外得到邻位磷酰化的 PDI 衍生物 **12b**(图 7a). 随后, 他们发现无论湾位是否有卤素取代基, 都可发生类似转化. 反应中首先生成的应该是邻位二苯基磷取代的 PDI 衍生物, 其在空气氛围下不稳定, 在后处理过程中被氧化为更稳定的磷酰化产物 **12a**~**12c**. 此类化合物也具有较好的平面性, 且荧光量子产率几乎与 PDI 原料一致. 类似的, Würthner 等<sup>[31]</sup>用高亲核性的 *N*-杂环卡宾 1,3-二异丙基咪唑啉-2-异丙烯(*N*-heterocyclic carbene 1,3-di-*iso*-propyl-imidazolin-2-ylidene, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)与湾位四氯代的 PDI 反应, 得到了邻位取代的产物 **11a**(图 7a). 该化合物的 X 射线单晶结构表明其为稳定的双阴离子自由基结构, 固体状态下呈现一维的线性堆积, 并具有特色的交替 $\pi$ - $\pi$ 相互作用(0.361

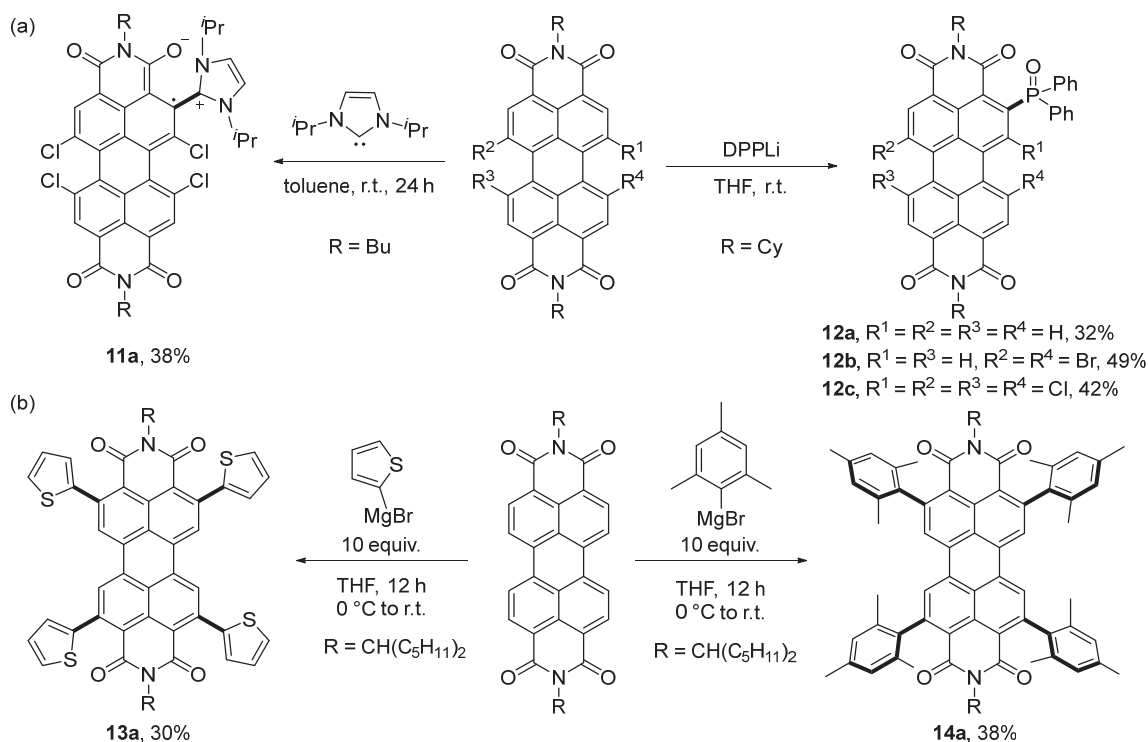


图 7 二苯基磷锂试剂、氮杂环卡宾、格氏试剂与 PDI 的反应<sup>[30-32]</sup>

Figure 7 Reactions of diphenylphosphine lithium, *N*-heterocyclic carbenes and Grignard reagent with PDI<sup>[30-32]</sup>



和  $0.474 \text{ nm}$ <sup>[31]</sup>. 2017 年, Wudl 等<sup>[32]</sup>利用芳基格氏试剂直接与 PDI 反应, 高选择性地得到 PDI 邻位四芳基化产物(图 7b). 该方法与前述过渡金属催化 PDI 邻位 C—H 键芳基化反应相比, 避免了贵金属试剂的使用, 但反应收率(30%~38%)相对较低. 另外, 如果将芳基格氏试剂换成芳基锂试剂, 反应不能进行. 机理研究表明该反应的高选择性可能归因于以下三点: (1) PDI 的强缺电性有利于 1,4-共轭加成; (2) 镁与酰亚胺羰基之间有弱配位作用, 可以导向亲核试剂进攻邻位; (3) 邻位与湾位相比, 空间位阻较小, 也有利于亲核试剂在邻位加成.

除二苯基磷锂、氮杂环卡宾和格氏试剂以外, 胺也可以通过类似反应实现对 PDI 邻位的选择性修饰. 2013 年, Langhals 等<sup>[33a]</sup>发现 PDI 可以和四氢吡咯溶液在室温下直接反应, 得到邻位胺基取代的 PDI 衍生物 **15a**, **15b** (图 8a). 该反应还可推广至 NDI、三萘嵌二苯酰亚胺(terrylenediimides)和四萘嵌二苯酰亚胺(quaterrylene-diimides)等底物. 推测反应机理可能与 Chichibabin 反应

类似, 但与其它常见化学反应不同: 升高反应温度会抑制该反应的发生, 降低反应温度, 反而会加速该反应. Langhals 等<sup>[33]</sup>将不同温度(16~50 °C)下的反应动力学研究与 Eyring 方程结合, 得出该反应活化熵的数值 ( $-461 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )比活化焓更负 ( $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). 2018 年, Höger 等在其课题组前期发展的二价铜催化的 PDI 湾位胺基化工作的基础上<sup>[34]</sup>, 以 1,2-二氨基取代的乙烷或环己烷衍生物为底物, 实现了 PDI 的邻-湾位双胺化反应(图 8c)<sup>[35]</sup>. Höger 等<sup>[34]</sup>推测反应可能先经历铜催化湾位胺化, 然后分子内的氨基与母核发生 1,4-共轭加成及氧化芳构化, 得到邻-湾位双胺化产物 **16a**, **16b**. 随后, Sankar 等<sup>[36]</sup>还发展了无金属催化的 PDI 与 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)的邻-湾位增环反应(图 8b). 该反应可能首先经历 DBU 与 PDI 的邻位选择性加成构建 C—N 键, 随后经过分子内环化及进一步氧化构造 PDI 并杂环产物 **17a**, **17b**. 化合物 **16a** 表现出很强的近红外吸收, 波长可达 950 nm, 而且可通过调节溶

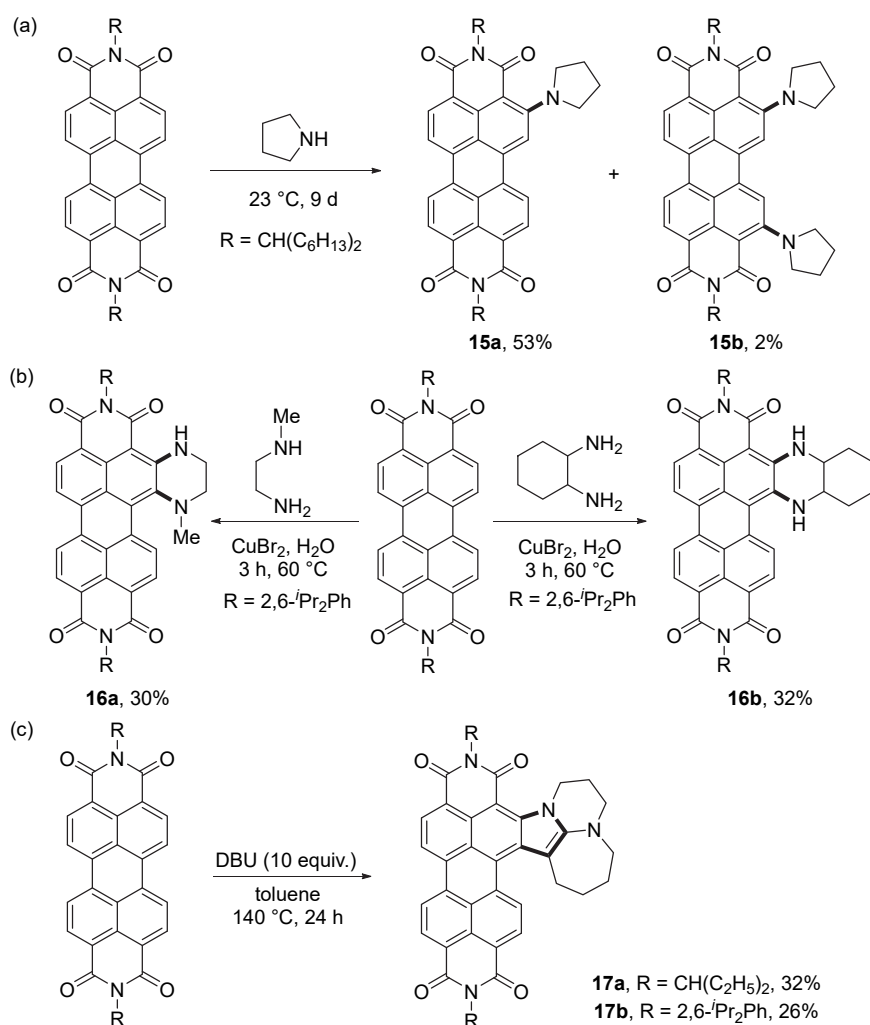


图 8 PDI 的邻位胺化反应<sup>[33,35-36]</sup>

Figure 8 Selective *ortho*-amination reactions of PDI<sup>[33,35-36]</sup>

液的 pH 值改变其荧光性质。

以上工作说明, 利用碱(土)金属试剂、氮杂环卡宾以及有机胺与 PDI 直接反应, 也可以选择性构建邻位 C—C 键、C—P 键以及 C—N 键。虽然这些方法避免了贵金属催化剂的使用, 但反应底物和反应试剂有限, 反应效率不高, 不利于后续推广及应用。

### 3 NDI 的邻位 C—H 键官能团化

NDI 是茚啉酮亚胺家族中最小的成员。四个酰亚胺羰基的强吸电子效应使 NDI 母核非常缺电子, 其 LUMO 能级比 PDI 要低很多<sup>[37]</sup>。但其母核结构的反应性与 PDI 有所不同, 因为 NDI 母核上只有一类 C—H 键,

其母核修饰不涉及邻位和湾位选择性, 因此对 NDI 母核上 C—H 键的选择性官能团化更容易。实际上, 合成 NDI 衍生物的常用方法都是先从 1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NDA)出发, 通过溴代和酰亚胺化反应构建邻位溴代的 NDI 作为后续反应的合成砌块<sup>[38]</sup>。但直接从溴代 NDA 出发进行酰亚胺化的效率往往较低, 尤其是当使用位阻较大的伯胺时。因此, NDI 母核 C—H 键的直接官能团化是非常重要的修饰策略, 但目前为止这方面的报道还比较少。主要可以分为以下两类。

#### 3.1 过渡金属催化策略

2010 年, 王朝晖等<sup>[39]</sup>报道了单质铜介导的多环芳烃的全氟烷基化反应(图 9a)。该反应不仅可以实现缺电

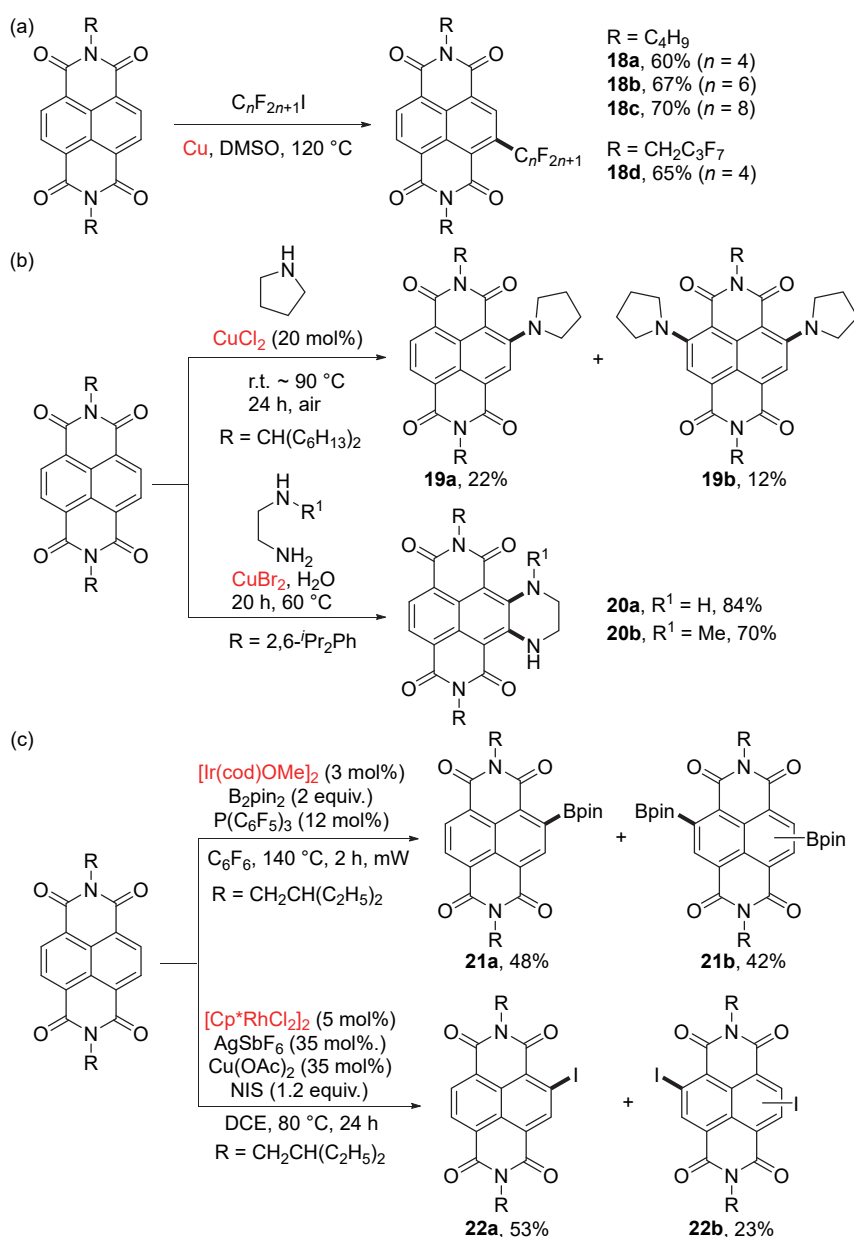


图 9 NDI 邻位 C—H 键功能化反应<sup>[34-35,39-41]</sup>

Figure 9 *Ortho* C—H bond functionalization of NDI<sup>[34-35,39-41]</sup>

性多环芳烃如 NDI 邻位及 PDI 湾位的全氟烷基化, 也适用于富电子的多环芳烃, 如茈、萘等结构 C1 位的全氟烷基化。2014 年, Höger 等<sup>[34]</sup>报道了氯化铜催化的 NDI 的邻位胺化反应(图 9b)。作者以 20 mol% 的氯化铜作为反应的底物范围。使用溴化铜作为催化剂, 以 1,2-二氨基取代的乙烷为胺化试剂, 可以以 70%~84% 的收率得到同侧双胺化产物 **20a**, **20b** (图 9b)。

虽然 NDI 比 PDI 更加缺电子, 但前述用于 PDI 邻位 C—H 键官能团化反应的过渡金属催化体系, 也适用于 NDI 的邻位 C—H 键直接转化。2014 年, Pantos 和 Lewis 等<sup>[40]</sup>报道了 [Ir(OMe)COD]<sub>2</sub> 配合物催化的 NDI 邻位硼酸酯化反应(图 9c)。该反应在 140 °C 微波辐射的条件下, 2 h 内即可以 48% 的收率得到单硼酸酯化产物 **21a**。通过增加硼酸酯的用量, 可以以 85% 的高产率得到双硼酸酯化产物 **21b**。不过, 双硼酸酯化得到的是两种区域异构体的混合物, 无法进一步通过柱色谱进行分离纯化。同样的, 2019 年 Matsidik 和 Takimiya 等<sup>[41]</sup>报道了 [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 催化 NDI 的邻位 C—H 键碘代反应(图 9c)。当添加 1.2 equiv. 的 NIS 时, 可以以 53% 的收率得到邻位单碘代产物 **22a**。虽然也可以通过增加 NIS 的用量实现 NDI 的二碘代, 但同样面临着 2,6-双碘代和 2,7-双碘代选择性差的问题, 两种异构体无法进一步分离。

### 3.2 亲核试剂对 NDI 的 1,4-共轭加成及芳构化

2011 年, 李玉良等<sup>[42]</sup>报道了碘化亚铜催化 DBU 与 NDI 的增环反应。机理研究表明在碘化亚铜催化下, 以 DBU 作为亲核试剂, 经过了两次 1,4-共轭加成反应, 生成相应的 NDI-DBU 并环产物。进一步光化学性质研究显示, 化合物 NDI-DBU 可以作为一种 pH 敏感的荧光分子开关。通过交替添加三乙胺和三氟乙酸, 可实现可逆的荧光开关。如前所述, Langhals 等<sup>[33a]</sup>曾发现室温下以四氢吡咯作为反应试剂和溶剂, 能实现莱啉酰亚胺的邻位胺化。遗憾的是, 当他们以 NDI 作为原料尝试该反应时, 仅能得到痕量的胺化产物。以上两个例子说明, 虽然 NDI 比 PDI 更加缺电子, 但芳香性也更高, 因此通过简单 1,4-共轭加成的策略对 NDI 邻位进行直接功能化相对较难。

## 4 总结与展望

对莱啉酰亚胺类化合物母核的精准修饰, 是开发新型  $\pi$ -分子材料的一个重要手段。从简单的莱啉二酰亚胺骨架出发, 通过过渡金属催化邻位 C—H 键直接官能团化等方法, 可以高效构建邻位烷基、芳基、烯基、炔基、硼酸酯基、卤素、氨基等官能团取代的莱啉酰亚胺衍生物, 并实现邻-湾位选择性增环, 为各类新型  $\pi$ -分子的合成和光物理性质研究奠定了基础。纵观现有的莱啉酰

亚胺邻位 C—H 键官能团化策略, 仍然存在一些限制: (1) 反应条件较苛刻, 如很多反应需在高温 (120~165 °C) 下进行, 副反应难以避免; (2) 需要使用高负载量的贵金属催化剂 (如 Ru、Rh、Ir 等配合物), 且无法回收利用; (3) 原料和产物的溶解度均较低, 大量制备时分离提纯存在困难。因此, 发展更加高效、绿色的合成策略对基于莱啉酰亚胺骨架的新型  $\pi$ -分子材料创制至关重要。针对以上问题, 未来可以从引入新合成技术与发展新的过渡金属催化体系入手考虑。比如, 电化学氧化策略具备电流和电位可控等优势, 可以减少在催化反应中因使用大量化学氧化剂带来的副反应问题; 机械研磨技术不需要使用溶剂, 反应时间短且效率高, 可以解决莱啉酰亚胺类化合物溶解度差带来的问题; 高价态的 Pd(IV)、Ni(IV)、Au(III) 等过渡金属配合物具有比其低价态更高的催化活性和选择性, 可研究这类催化体系在莱啉酰亚胺类化合物邻位选择性修饰中的应用。总之, 有机合成方法学领域的快速发展将有力推动未来莱啉酰亚胺类功能材料的高效创制及器件应用。

## References

- [1] (a) Langhals, H.; Jona, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 952. (b) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386.
- [2] (a) Jiang, W.; Li, Y.; Wang, Z. H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3135. (b) Würthner, F.; Saha-Moller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962. (c) Li, C.; Lin, Z.; Li, Y.; Wang, Z. H. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 873. (d) Duan, Y.; Xu, X.; Li, Y.; Peng, Q. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 2105. (e) Kan, X. N.; Liu, H.; Pan, Q. Y.; Li, Z. B.; Zhao, Y. J. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 261. (f) Nowak-Krol, A.; Würthner, F. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272. (g) Jiang, W.; Wang, Z. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14976.
- [3] (a) Zhong, Y.; Kumar, B.; Oh, S.; Trinh, M. T.; Wu, Y.; Elbert, K.; Li, P.; Zhu, X.; Xiao, S.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8122. (b) Hartnett, P. E.; Matte, H. S. S. R.; Eastham, N. D.; Jackson, N. E.; Wu, Y.; Chen, L. X.; Ratner, M. A.; Chang, R. P. H.; Hersam, M. C.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3543.
- [4] (a) Zhao, D.; Wu, Q.; Cai, Z.; Zheng, T.; Chen, W.; Lu, J.; Yu, L. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1139. (b) Wu, Q.; Zhao, D.; Schneider, A. M.; Chen, W.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7248. (c) Zhang, J.; Li, Y.; Huang, J.; Hu, H.; Zhang, G.; Ma, T.; Chow, P. C. Y.; Ade, H.; Pan, D.; Yan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16092. (d) Wang, H.; Chen, L.; Xiao, Y. J. *Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22288. (e) Fan, Y.; Ziabrev, K.; Zhang, S.; Lin, B.; Barlow, S.; Marder, S. R. *ACS Omega* **2017**, *2*, 377.
- [5] Gao, J.; Xiao, C.; Jiang, W.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 394.
- [6] Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *C—H Bond Activation and Catalytic Functionalization I*, Vol. 55, Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. V~VI.
- [7] (a) McMurray, L.; O'Hara, F.; Gaunt, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885. (b) Dai, H.-X.; Stepan, A. F.; Plummer, M. S.; Zhang, Y.-H.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7222. (c) Gensch, T.; Hopkinson, M. N.; Glorius, F.; Wencel-Delord, J.

- Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2900.
- (d) Shi, Y.; Ni, Z.; Zhen, Y.; Dong, H.; Hu, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1741 (in Chinese).  
(石燕君, 倪振杰, 甄永刚, 董焕丽, 胡文平, 有机化学, **2016**, *36*, 1741.)
- (e) Liu, H.; Zhang, X.; Cheng, J.; Ye, D.; Chen, L.; Wen, H.; Liu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 831 (in Chinese).  
(刘慧, 张小凤, 程敬招, 叶东鼎, 陈龙, 温和瑞, 刘诗咏, 有机化学, **2020**, *40*, 831.)
- [8] (a) Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cedric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 7530.  
(b) Bullock, J. E.; Vagnini, M. T.; Ramanan, C.; Co, D. T.; Wilson, T. M.; Dicke, J. W.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1794.
- [9] Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426.
- [10] Zhang, L.; He, D.; Liu, Y.; Wang, K.; Guo, Z.; Lin, J.; Zhang, H.-J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5908.
- [11] (a) Zeng, C.; Xiao, C.; Feng, X.; Zhang, L.; Jiang, W.; Wang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 10933.  
(b) Wu, J.; He, D.; Wang, Y.; Su, F.; Guo, Z.; Lin, J.; Zhang, H.-J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6117.
- [12] Chand, T.; Khamari, L.; Chopra, D.; Mukherjee, S.; Kapur, M. *Chem.-Eur. J.* **2022**, *28*, e202200723.
- [13] (a) Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412.  
(b) Antonio, J. P. M.; Russo, R.; Carvalho, C. P.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3513.
- [14] (a) Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Hara, K.; Fukuoka, A.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5058.  
(b) Ishiyama, T.; Isou, H.; Kikuchi, T.; Miyaura, N. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 159.
- [15] Teraoka, T.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2532.
- [16] Battagliarin, G.; Li, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3012.
- [17] Kakiuchi, F.; Matsuura, Y.; Kan, S.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5936.
- [18] Battagliarin, G.; Zhao, Y.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3399.
- [19] Würthner, F.; Stepanenko, V.; Chen, Z. J.; Saha-Moller, C. R.; Kocher, N.; Stalke, D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933.
- [20] (a) Pagoaga, B.; Giraudet, L.; Hoffmann, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 5178.  
(b) Meng, D.; Sun, D.; Zhong, C.; Liu, T.; Fan, B.; Huo, L.; Li, Y.; Jiang, W.; Choi, H.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Sun, Y.; Wang, Z.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 375.  
(c) Yan, Q.; Cai, K.; Zhao, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1905.  
(d) Xie, S.; Zhang, J.; Wu, L.; Zhang, J.; Li, C.; Chen, X.; Wei, Z.; Bo, Z. *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 143.  
(e) Liu, B.; Bockmann, M.; Jiang, W.; Doltsinis, N. L.; Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7092.  
(f) Xu, K.; Hu, J.; Lu, K.; Wu, M.; Lu, H.; Yi, J.; Wu, D.; Xia, J. *Dyes Pigm.* **2021**, *184*, 108813.
- [21] Wu, J.; He, D.; Zhang, L.; Liu, Y.; Mo, X.; Lin, J.; Zhang, H.-J. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5438.
- [22] Zhang, L.; Chen, S.; Jiang, J.; Dong, X.; Cai, Y.; Zhang, H.-J.; Lin, J.; Jiang, Y.-B. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3179.
- [23] (a) Liu, G.; Liu, Y.; Zhao, C.; Li, Y.; Wang, Z.; Tian, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214769.  
(b) Liu, Y.; Ma, Z.; Wang, Z.; Jiang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11397.
- (c) Zeng, C.; Liu, Y.; Xue, N.; Jiang, W.; Yan, S.; Wang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 19018.
- (d) Chang, X.; Wang, Z.; Wang, G.; Liu, T.; Lin, S.; Fang, Y. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 14876.
- (e) Chang, X.; Lin, S.; Wang, G.; Shang, C.; Wang, Z.; Liu, K.; Fang, Y.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15950.
- [24] Su, F.; Chen, G.; Korevaar, P. A.; Pan, F.; Liu, H.; Guo, Z.; Schenning, A. P. H. J.; Zhang, H.-J.; Lin, J.; Jiang, Y.-B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 15273.
- [25] Li, H.; Shao, P.; Chen, S.; Li, G.; Feng, X.; Chen, X.; Zhang, H.-J.; Lin, J.; Jiang, Y.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3712.
- [26] (a) Qian, H.; Liu, C.; Wang, Z.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2006**, 4587.  
(b) Muller, S.; Mullen, K. M. *Chem. Commun.* **2005**, 4045.  
(c) Langhals, H.; Kirner, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 365.  
(d) Rohr, U.; Schlichting, P.; Bohm, A.; Gross, M.; Meerholz, K.; Brauchle, C.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434.
- [27] Su, F.; Chen, S.; Mo, X.; Wu, K.; Wu, J.; Lin, W.; Lin, Z.; Lin, J.; Zhang, H.-J.; Wen, T.-B. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1503.
- [28] Zeng, C.; Meng, D.; Jiang, W.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6606.
- [29] (a) Yue, W.; Jiang, W.; Boeckmann, M.; Doltsinis, N. L.; Wang, Z. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 5209.  
(b) Zhang, L.; Song, I.; Ahn, J.; Han, M.; Linares, M.; Surin, M.; Zhang, H.-J.; Oh, J. H.; Lin, J. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 142.
- [30] Wu, X.; Yin, C.; Shi, Z.; Xu, M.; Zhang, J.; Sun, J. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 61.
- [31] Schmidt, D.; Bialas, D.; Würthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3611.
- [32] Li, X.; Wang, H.; Schneider, J. A.; Wei, Z.; Lai, W.-Y.; Huang, W.; Wudl, F.; Zheng, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2781.
- [33] (a) Langhals, H.; Christian, S.; Hofer, A. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9883.  
(b) Langhals, H.; Eberspacher, M.; Mayer, P. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 1080.
- [34] Rauch, G.; Höger, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5659.
- [35] Kremer, M.; Kersten, M.; Höger, S. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 1825.
- [36] Regar, R.; Mishra, R.; Mondal, P. K.; Sankar, J. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9547.
- [37] (a) Suraru, S.-L.; Wuerthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7428.  
(b) Shukla, J.; Mukhopadhyay, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 7770.
- [38] (a) Suraru, S.-L.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Wuerthner, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11504.  
(b) Gao, J.; Li, Y.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1366.  
(c) Fukutomi, Y.; Nakano, M.; Hu, J.-Y.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11445.  
(d) Fan, W.; Liu, C.; Li, Y.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 188.  
(e) Zhang, L.; Zhang, G.; Qu, H.; Todarwal, Y.; Wang, Y.; Norman, P.; Linares, M.; Surin, M.; Zhang, H.-J.; Lin, J.; Jiang, Y.-B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 24543.
- [39] Li, Y.; Li, C.; Yue, W.; Jiang, W.; Kopecek, R.; Qu, J.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2374.
- [40] Lyall, C. L.; Shotton, C. C.; Perez-Salvia, M.; Pantos, G. D.; Lewis, S. E. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13837.
- [41] Matsidik, R.; Takimiya, K. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1651.
- [42] Zhou, C.; Li, Y.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Yang, W.; Li, Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 292.

(Cheng, F.)