

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-11

并三芳杂环稠合二噻吩并噻咯螺烯的构筑与发光行为研究

徐 婉, 郭欣宇, 李星阳, 秋 帅, 张 生*, 王 华*

(河南大学 纳米科学与工程研究院, 河南 开封 475004)

摘要: 以非对称二噻吩并[2,3-*b*:4',3'-*d*]噻咯为构筑模块,通过 Wittig 反应及杂原子(氮、硫)电子/位阻效应调控的光环化选择性研究,成功合成了四种杂螺烯(FST[5]H、AzaST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H)。晶体结构表明,随着螺旋程度增大,分子攀爬高度从 FST[5]H 的 0.91 Å 显著提升至 DBTST[7]H 的 3.14 Å,且分子间存在 S...H、C...H 等多重弱分子间相互作用。杂原子的引入,导致杂螺烯最大吸收峰红移;相比高度扭曲的 DBTST[7]H,平面性较好的 FST[5]H、AzaST[5]H 和 DBTST[5]H 具有较高的荧光量子产率,且四种螺烯的 CIE 色度均位于蓝紫光区域。冻结态下所有化合物均呈现长波区(500–600 nm)磷光,且有长余辉现象。综上,通过协同调控螺旋程度与杂原子引入,可有效优化分子平面性、堆积方式及发光性能,从而为有机深蓝紫光螺烯材料的设计提供了新思路。

关键词: 二噻吩并[2,3-*b*:4',3'-*d*]噻咯; 杂螺烯; 晶体结构; 发光

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260221

CSTR: 32170.14.CJL.20260221

Construction and Luminescence Behavior of Triarenoheterocycle–Fused Dithienosilole Helicenes

XU Wan, GUO Xinyu, LI Xingyang, QIU Shuai, ZHANG Sheng*, WANG Hua*

(Institute of Nanoscience and Engineering, Henan University, Kaifeng, 475004, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhang.sheng.2022@henu.edu.cn; hwang@henu.edu.cn

Abstract: In this study, four heterohelicenes (FST[5]H, AzaST[5]H, DBTST[5]H, DBTST[7]H) were successfully synthesized using unsymmetric dithieno[2,3-*b*:4',3'-*d*]silole as a building block via Wittig reaction and selective photocyclization regulated by the electronic/steric effects of heteroatoms (nitrogen, sulfur). Crystal structures reveal that with the increase of helicity degree, the molecular climbing height significantly rises from 0.91 Å for FST[5]H to 3.14 Å for DBTST[7]H, and multiple weak intermolecular interactions such as S...H and C...H are observed. The introduction of heteroatoms leads to a red shift of the maximum absorption peaks for the heterohelicenes; compared with the highly twisted DBTST[7]H, the more planar FST[5]H, AzaST[5]H, and DBTST[5]H exhibit higher fluorescence quantum yields, and the CIE chromaticity coordinates of all four helicenes lie in the blue-violet region. In the frozen state, all compounds exhibit phosphorescence emission in the long-wavelength region (500–600 nm), and the long afterglow phenomena could be observed. In summary, the synergistic regulation of helicity degree and heteroatom introduction can effectively optimize molecular planarity, packing modes, and luminescent properties, thereby providing new insights for the design of organic deep blue-violet light-emitting helicene materials.

Keywords: dithieno[2,3-*b*:4',3'-*d*]silole; heterohelicene; crystal structure; luminescence

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(22471061, U2004213, 22475063); 河南省青年自然科学基金(262300422382)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (22471061, U2004213, 22475063); Natural Science Foundation of Henan Province (262300422382)

1 引 言

[*n*]螺烯是一类以邻位稠合方式构筑的多环芳烃(PAHs),凭借其独特的螺旋结构和手性光学性质,在手性光学开关、有机电子学、信息存储以及圆偏振发光(CPL)材料等领域展现出广阔的应用前景^[1-6]。尽管如此,为进一步提升其在有机光电材料中的性能,科研工作者近年来开发了多种修饰策略以改善螺烯的物理化学性质。其中,在螺旋骨架中引入杂原子(O、S、N、B、P)构建杂螺烯,被证明是一种调控 π 共轭体系电子云分布的有效手段,从而显著增强其光电性能^[7-11]。

硅原子因其独特的电子效应而备受关注,硅的引入不仅能降低最低未占分子轨道(LUMO)能级,还可赋予材料强发光特性与优异的电荷载流子传输能力^[12-13]。在二噻吩并噻咯基螺烯体系中,硅原子仍然发挥着独特的结构调控作用,由于硅原子具有较大的原子半径与较强的 σ - π 共轭效应。将兼具优异光电性质与结构可调性的二噻吩并噻咯单元嵌入螺烯骨架,通过将发光模块直接嵌入螺旋 π 体系,可在保留螺烯手性特征的同时,显著提升其电子传输性能与CPL的稳定性^[14]。对称的二噻吩并[3,2-*b*:2',3'-*d*]噻咯作为发光层构筑单元已在OLED及有机太阳能电池中展现出优异性能^[15-16],然而目前相关研究多局限于高度对称的分子骨架^[17-18],非对称含硅体系因合成难度大而探索甚少^[19],限制了该类材料在发光效率与手性光学性能上的进一步协同优化。

针对上述问题,我们在前期研究中设计并合成了一种新型非对称二噻吩并噻咯——二噻吩并[2,3-*b*:4',3'-*d*]噻咯(DTS)^[20]。该单元不仅完整保留了二噻吩并噻咯良好的发光性能与电荷传输能力,还凭借其非对称结构提供了丰富的分子间作用力与稠合位点,使其成为引入螺烯骨架的理想连接单元^[21]。本研究通过DTS模块与多种发光模块(芴、二苯并噻吩、咔唑)的精准稠合设计,合成了四种分子结构新颖的杂螺烯材料,结合理论计算探讨反应的选择性,研究了螺烯材料的发光性能。本研究有望为开发基于噻咯的稠环手性发光材料开辟新的思路。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

试剂:咔唑、2-溴芴、2-溴二苯并噻吩、三苯

基膦氢溴酸盐、N-溴代丁二酰亚胺、*n*-BuLi购自安耐吉安徽泽升科技有限公司;氯化铜、三氟乙酸、三甲基氯硅烷购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;3-溴噻吩购自上海麦克林生化科技股份有限公司;四氢呋喃、二氯甲烷、正己烷、丙酮购自天津市富宇精细化工有限公司;乙醚购自天津市科密欧化学试剂有限公司。所有药品及试剂均为分析纯,乙醚和四氢呋喃(经钠钾合金重蒸),其他试剂未经进一步纯化直接使用。化合物1按照文献方法制备^[21]。

仪器:紫外-可见吸收光谱:由756S(上海棱光)紫外可见光谱仪测定;稳态-瞬态荧光光谱:由FLS980光谱仪测定(英国);红外光谱(IR):由VERTEX 70光谱仪测定(德国);高分辨质谱(HRMS):由Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL型质谱仪(美国)测定;核磁共振(¹H NMR)和(¹³C NMR):由Bruker DRX 400、500(德国)核磁共振波谱仪测定,采用氘代氯仿和氘代二甲基亚砜为溶剂;晶体结构:由D8 VENTURE X-ray射线单晶衍射仪测定(美国),化合物FST[5]H、DBTST[5]H和DBTST[7]H的单晶由(三氯甲烷/甲醇, 3:1, 3:2, 1:2)溶剂缓慢挥发法获得。光反应仪器:采用北京罗格泰克科技有限公司生产的RLH-18CU型8位光反应系统。该系统配备10 W UVA LED光源,其峰值发射波长为367.7 nm,半峰全宽(FWHM)为14.5 nm。样品位置处的光辐照度测得为128.42 mW/cm²。

2.2 合成路线与表征

3a的合成:称取9,9-二丁基-9H-芴-2-甲醇(100.0 mg, 0.32 mmol, 1.0 equiv)于100 mL的圆底烧瓶中,加入15 mL乙腈溶解,分批缓慢加入PPh₃·HBr(115.8 mg, 0.34 mmol, 1.05 equiv), 100 °C回流过夜。旋干反应液,用四氢呋喃(4 × 5 mL)洗涤离心,得到白色粉末化合物3a: 178.7 mg, 产率: 87%。M. p.: >300 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.79-7.71 (m, 9H), 7.66-7.61 (m, 7H), 7.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.33-7.27 (m, 3H), 7.08 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 5.44 (d, *J* = 16, 2H), 1.81 (td, *J* = 12.7, 4.5 Hz, 2H), 1.61 (td, *J* = 12.6, 4.7 Hz, 2H), 0.99-0.90 (m, 4H), 0.60 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.37 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 150.57, 150.55, 150.00, 140.79, 140.75, 139.62, 135.09, 134.12, 134.02, 130.09,

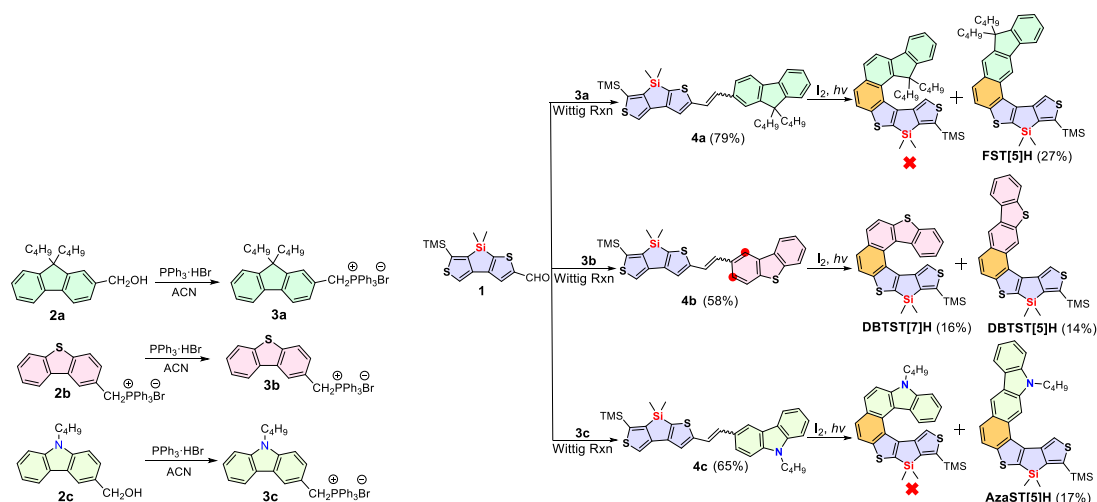


图1 化合物 FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H 和 AzaST[5]H 的合成路线

Fig.1 Synthetic route to FST[5]H, DBTST[5]H, DBTST[7]H and AzaST[5]H

129.97, 127.70, 126.98, 126.49, 126.40, 125.14, 125.09, 122.88, 120.22, 120.06, 118.32, 117.47, 54.35, 25.63, 22.35, 13.75. HRMS (ESI-TOF) m/z [M-Br]⁺ calcd for [C₄₀H₄₂P]⁺ 553.3024; found 553.3016. IR (KBr): 3135, 3031, 2929, 1438, 1397, 1109, 741 cm⁻¹.

3c 的合成: 称取化合物 2c (129.4 mg, 0.51 mmol, 1.0 equiv) 于 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入 15 mL 乙腈溶解, 分批缓慢加入 PPh₃·HBr (190.8 mg, 0.56 mmol, 1.1 equiv), 100 °C 回流过夜。真空旋除反应液, 用丙酮 (4 × 5 mL) 洗涤离心, 得到白色固体化合物 3c 的纯品: 262.6 mg, 产率: 89%。M. p.: >300 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.78–7.71 (m, 10H), 7.63–7.58 (m, 6H), 7.51 (s, 1H), 7.44 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.36 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.17–7.13 (m, 2H), 5.49 (d, *J* = 13.4 Hz, 2H), 4.19 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.79–1.73 (m, 2H), 1.37–1.28 (m, 2H), 0.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 140.27, 139.61, 139.59, 135.00, 134.96, 134.18, 134.09, 130.08, 129.96, 128.30, 126.16, 122.44, 122.39, 121.97, 121.94, 121.33, 119.64, 119.08, 118.52, 117.68, 117.11, 117.03, 109.64, 42.07, 30.60, 19.70, 13.69. HRMS (ESI-TOF) m/z [M-Br]⁺ calcd for [C₃₅H₃₃NP]⁺ 498.2351; found 498.2342. IR (KBr): 3051, 2957, 2856, 2784, 1489, 1105, 809 cm⁻¹.

4a 的合成: 将化合物 1 (46.3 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv) 加入 25 mL Schlenk 瓶中, 使用双排管进行 1 h 真空干燥处理 (抽换气三次), 使用注射器

加入 5 mL 无水 THF, 搅拌溶解。将化合物 3a (99.7 mg, 0.16 mmol, 1.1 equiv) 加入 250 mL 的 Schlenk 瓶中使用双排管进行 1 h 真空干燥处理 (抽换气三次), 注入 100 mL 无水无氧 THF, 调节温度至 -78 °C, 搅拌 10 min, 在氩气保护下, 逐滴加入 *t*-BuLi (0.35 mL, 0.88 M in hexane, 0.35 mmol, 2.1 equiv), 在 -78 °C 下反应 2 h, 然后将化合物 1 的 THF 溶液滴加到反应体系中, 调温至室温, 反应 12 h。-78 °C, 使用少量水进行反应淬灭。减压抽真空旋除反应液。萃取, 有机相用 3 × 25 mL 水洗涤, 用 3 × 20 mL 二氯甲烷萃取水相, 无水 Na₂SO₄ 干燥剂干燥, 过滤, 减压抽真空旋除溶剂, 得化合物 4a 的粗品: 202.4 mg。经柱层析 (300–400 目硅胶, 干法上样, 淋洗剂: 石油醚), 提纯后得化合物 4a 的纯品: 67.5 mg, 顺反异构体产率: 79%。M. p.: 112–113 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (for a mixture of *cis* and *trans* isomers of 4a) δ 7.68 (t, *J* = 6.8 Hz), 7.57 (d, *J* = 2.9 Hz), 7.46 (d, *J* = 8.6 Hz), 7.43 (s), 7.34–7.30 (m), 7.24 (d, *J* = 2.0 Hz), 7.04 (d, *J* = 16.0 Hz), 2.01–1.97 (m), 1.11–1.04 (m), 0.67 (t, *J* = 7.4 Hz), 0.64–0.58 (m), 0.23 (s, 6H), 0.11 (s, 9H); the ratio of integral areas of the peaks are 2.08 : 0.95 : 1.23 : 1.25 : 5.08 : 2.06 : 1.37 : 4.06 : 4.31 : 6.28 : 4.33 : 6.01 : 9.00. HRMS (ESI-TOF) m/z [M+H₂O+H]⁺ calcd for [C₃₆H₄₇OS₂Si₂]⁺ 615.2607; found 615.2597. IR (KBr): 2929, 2853, 1628, 1597, 1351, 1250, 841 cm⁻¹.

4b 的合成: 将化合物 1 (54.4 mg, 0.17 mmol,

1.0 equiv)加入 25 mL Schlenk 瓶中使用双排管进行 1 h 真空干燥处理(抽换气三次),使用注射器加入 5 mL 无水 THF,搅拌溶解。将化合物 3b (100.0 mg, 0.19 mmol, 1.0 equiv)加入 250 mL Schlenk 瓶中使用双排管进行 1 h 真空干燥处理(抽换气三次),加入 100 mL 无水 THF,调节温度至 -78°C 环境,搅拌 10 min,在真空条件下,逐渐加入 *t*-BuLi (0.33 mL, 1.08 M in hexane, 0.35 mmol, 2.1 equiv), -78°C 下反应 2 h。然后将 1 的 THF 溶液滴加到反应体系中,室温反应 12 h。 -78°C ,加入水进行反应淬灭。真空旋除反应液,萃取,有机相用 3×20 mL 水洗涤,用 3×20 mL 二氯甲烷萃取水相,使用无水 Na_2SO_4 干燥剂干燥有机相,过滤,真空旋除 DCM,得化合物 4b 的粗品: 119.4 mg。经柱层析(300–400 目硅胶,干法上样,淋洗剂:石油醚),提纯后分离得化合物 4b 的纯品: 55.1 mg,顺反异构体产率: 58%。M. p.: $122\text{--}123^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) (for a mixture of cis and trans isomers of 4b) δ 8.22–8.19 (m), 7.87–7.82 (m), 7.62 (dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz), 7.57 (d, $J = 2.9$ Hz), 7.49–7.47 (m), 7.37–7.33 (m), 7.13 (d, $J = 16.0$ Hz), 0.36 (s), 0.25 (s), 0.11 (s); the ratio of integral areas of the peaks are 2.23 : 2.20 : 1.25 : 1.06 : 2.04 : 2.14 : 2.17 : 0.66 : 6.11 : 9.00. HRMS (ESI-TOF) m/z [$\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}$] $^{+}$ calcd for $[\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ONS}_2\text{Si}_2]$ 521.0919; found 521.0909. IR (KBr): 3105, 2954, 1618, 1431, 1255, 1073, 841 cm^{-1} 。

4c 的合成:将化合物 1 (40.7 mg, 0.13 mmol, 1.05 equiv)加入 25 mL Schlenk 瓶中使用双排管进行 1 h 真空干燥处理(抽换气三次),加入 5 mL 无水 THF,搅拌溶解。将化合物 3c (69.6 mg, 0.12 mmol, 1.0 equiv)加入 250 mL 的 Schlenk 瓶使用双排管进行 1 h 真空干燥处理(抽换气三次),加入 100 mL 无水 THF 溶剂,调节温度环境至 -78°C ,搅拌 10 min,真空环境下,逐滴加入 *t*-BuLi (0.25 mL, 1.30 M in hexane, 0.32 mmol, 2.2 equiv), -78°C 反应 2 h,然后将化合物 1 的 THF 溶液滴加到反应体系中,慢慢升至室温,反应 12 h。 -78°C ,用几滴水进行淬灭。真空旋除反应液,有机相用 3×25 mL 水洗涤,用 3×20 mL 二氯甲烷萃取水相。无水 Na_2SO_4 干燥剂干燥,过滤,真空旋除反应液旋除 DCM,得化合物 4c 的粗品:

121.6 mg。经柱层析(300–400 目硅胶,湿法上样,淋洗剂:石油醚),提纯后分离得化合物 4c 的纯品: 37.8 mg,顺反异构体产率: 65%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) (for a mixture of cis and trans isomers of 4c) δ 8.19 (s), 8.12 (d, $J = 7.8$ Hz), 7.70 (d, $J = 8.8$ Hz), 7.64 (s), 7.62 (s), 7.57 (d, $J = 2.9$ Hz), 7.48 (d, $J = 8.1$ Hz), 7.45 (d, $J = 3.8$ Hz), 7.42–7.37 (m), 7.33 (d, $J = 2.9$ Hz), 7.30 (s), 7.28 (s), 7.25 (d, $J = 3.3$ Hz), 7.23 (s), 7.21 (s), 7.18 (s), 7.14 (s), 4.31 (t, $J = 7.2$ Hz), 1.87 (m), 1.46–1.37 (m), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz), 0.36 (s), 0.25 (s), 0.12 (s); the ratio of integral areas of the peaks are 1.19 : 1.16 : 0.59 : 1.05 : 1.00 : 1.05 : 0.99 : 3.06 : 0.99 : 0.49 : 0.28 : 1.03 : 0.42 : 2.20 : 0.95 : 0.39 : 3.04 : 3.16 : 3.15 : 4.47 : 3.29 : 6.10 : 9.23. HRMS (ESI-TOF) m/z [$\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}$] $^{+}$ calcd for $[\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{ONS}_2\text{Si}_2]$ 560.1933; found 560.1921. IR (KBr): 2953, 2867, 1603, 1473, 1249, 1040, 837 cm^{-1} 。

FST[5]H 的合成:取化合物 4a (10.3 mg, 0.02 mmol, 1.0 equiv), 碘 (12.9 mg, 0.51 mmol, 3.0 equiv)于石英材质光照管中,加入 10 mL 甲苯(4 Å 分子筛干燥)溶解,加入环氧丙烷(0.5 mL),用橡胶塞与封口膜密封管口,用气球通入氩气排气。将光照管用 LED 灯 365 nm 照射,每隔 15 min 点板监测反应,累计至光照时间 3 h 时检测到反应结束,关闭仪器,平行 6 次。使用饱和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液进行淬灭,真空旋除反应液。萃取,有机相用 3×10 mL 水洗涤,用二氯甲烷(3×20 mL)萃取水相,使用无水 Na_2SO_4 干燥剂干燥,真空旋除反应液 DCM 得 FST[5]H 粗产品: 67.6 mg。粗品经薄层色谱板(展开剂:正己烷)分离得 FST[5]H 的纯品: 16.1 mg,产率: 27%。M. p.: $291\text{--}292^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.44 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 7.87–7.85 (m, 2H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.41–7.37 (m, 3H), 2.12–2.04 (m, 4H), 1.12–1.08 (m, 4H), 0.71–0.63 (m, 10H), 0.60 (s, 6H), 0.45 (s, 9H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 152.79, 151.54, 151.09, 148.35, 147.29, 147.09, 145.98, 143.95, 140.97, 139.69, 132.44, 131.95, 129.60, 128.00, 127.23, 126.37, 123.37, 122.19, 120.71, 120.28, 120.12, 115.70, 54.94, 41.02, 26.29, 23.26, 13.96, 0.88, -0.82 。

HRMS (ESI-TOF) m/z $[M+H]^+$ calcd for $[C_{36}H_{43}S_2Si_2]$ 595.2344; found 595.2341. IR (KBr): 2953, 2928, 2852, 1628, 1441, 1250, 776 cm^{-1} .

DBTST[5]H 和 DBTST[7]H 的合成: 称取化合物 4b (9.8 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv), 碘 (15.1 mg, 0.06 mmol, 3.0 equiv) 于石英材质光照管中, 加入 10 mL 甲苯 (4 Å 分子筛干燥) 溶解, 加入环氧丙烷 (0.5 mL), 用橡胶塞与封口膜密封管口, 用气球通入氩气排出空气。将光照管用 LED 灯 365 nm 照射, 平行 5 次, 每隔 15 min, 使用薄层硅胶板监测反应, 累计至光照时间 0.5 h 时检测到反应结束。使用饱和 $Na_2S_2O_3$ 水溶液对反应进行淬灭, 真空旋除反应液。萃取, 有机相用 3×15 mL 水洗涤, 用二氯甲烷 (3×15 mL) 萃取水相, 无水 Na_2SO_4 干燥剂干燥有机相, 真空旋除溶剂得粗产品化合物 DBTST[5]H 和 DBTST[7]H 的混合物: 69.8 mg。粗品经薄层色谱板 (展开剂: 正己烷) 分离, DBTST[5]H 的纯品: 7.1 mg, 产率: 14%, DBTST[7]H 的纯品: 8.0 mg, 产率: 16%。

化合物 DBTST[5]H: M. p.: 192–193 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.55 (s, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.31 (dd, $J = 6.0, 3.2$ Hz, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.93–7.83 (m, 3H), 7.52 (dd, $J = 5.9, 3.2$ Hz, 2H), 0.61 (s, 6H), 0.44 (s, 9H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 152.64, 150.73, 147.62, 147.08, 146.57, 143.86, 140.26, 137.44, 135.32, 134.27, 131.18, 129.71, 129.02, 127.57, 126.52, 124.76, 123.07, 121.97, 120.87, 120.85, 120.27, 118.34, 0.87, -0.83. HRMS (ESI-TOF) m/z $[M+H]^+$ calcd for $[C_{27}H_{25}S_3Si_2]$ 501.0657; found 501.0649. IR (KBr): 2955, 1633, 1581, 1249, 1254, 1046, 849 cm^{-1} .

化合物 DBTST[7]H: M. p.: 287–288 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.15 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 8.3, 4.1$ Hz, 2H), 7.25–7.21 (m, 1H), 6.93–6.90 (m, 1H), 6.14 (s, 1H), 0.74 (s, 3H), 0.53 (s, 3H), 0.30 (s, 9H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 150.34, 149.81, 149.37, 147.87, 145.29, 141.17, 138.69, 137.99, 137.82, 130.74, 130.26, 129.61, 126.92, 125.85, 125.79, 125.52, 125.37, 122.77, 122.17, 121.93, 120.77, 120.69, 0.76, -0.39, -1.14.

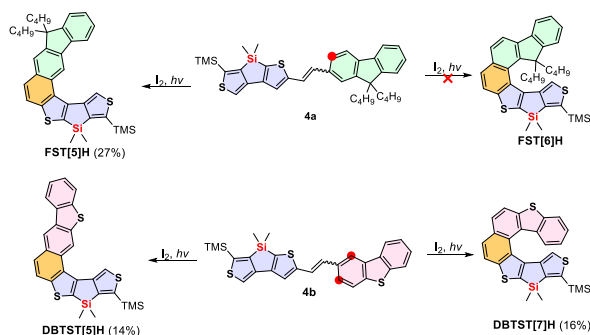
HRMS (ESI-TOF) m/z $[M+H]^+$ calcd for $[C_{27}H_{25}S_3Si_2]$ 501.0657; found 501.0653. IR (KBr): 2955, 2924, 1581, 1441, 1259, 1046, 829 cm^{-1} .

AzaST[5]H 的合成: 取化合物 4c (10.0 mg, 0.018 mmol, 1.0 equiv), 碘 (13.9 mg, 0.55 mmol, 3.0 equiv) 于石英材质光照管中, 加入 10 mL 甲苯 (4 Å 分子筛干燥) 溶解, 加入环氧丙烷 (0.5 mL), 用橡胶塞用封口膜密封管口, 用气球通入氩气排出空气。将光照管用 LED 灯 365 nm 照射, 平行 5 次, 每隔 15 min, 使用薄层色谱板点板监测, 至光照时间 2 h 时检测到反应结束。使用饱和 $Na_2S_2O_3$ 水溶液淬灭反应, 抽真空旋除甲苯。萃取, 有机相用 3×10 mL 水洗涤, 用二氯甲烷 (3×15 mL) 萃取水相, 无水 Na_2SO_4 干燥剂干燥有机相, 真空旋除 DCM, 得 AzaST[5]H 的粗品: 78.5 mg。粗品经薄层色谱板 (展开剂: 正己烷) 分离得到 AzaST[5]H 的纯品: 8.3 mg, 产率: 17%。M. p.: 274–275 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.00 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.25 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 7.93 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.57–7.52 (m, 1H), 7.45 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.02–2.00 (m, 2H), 1.03–1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.85–0.83 (m, 2H), 0.62 (s, 6H), 0.45 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 146.16, 142.76, 139.79, 139.04, 134.07, 128.95, 127.25, 127.07, 126.93, 126.11, 123.81, 120.97, 119.86, 119.65, 119.08, 118.30, 118.15, 117.29, 109.72, 108.61, 107.50, 102.76, 43.61, 31.29, 20.95, 14.23, 0.88, -0.76. HRMS (ESI-TOF) m/z $[M+H]^+$ calcd for $[C_{31}H_{34}NS_2Si_2]$ 540.1668; found 540.1668. IR (KBr): 3090, 2955, 2872, 1607, 1467, 1254, 1046 cm^{-1} .

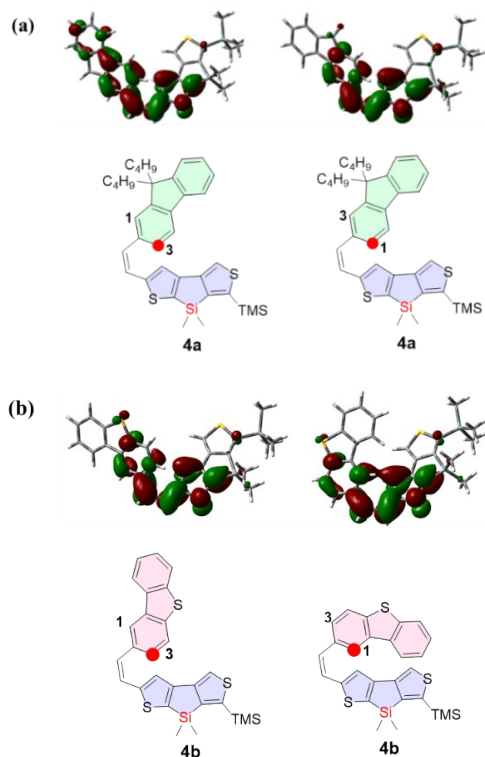
2.3 光化学反应构筑螺烯的选择性

二芳基乙烯前驱体 4a, 4b 和 4c 在进行光环化反应时存在两种关环方式, 通过核磁共振氢谱、碳谱以及高分辨质谱对光环化产物进行结构表征发现: 前驱体 4a 和 4c 在进行光环化反应时只得到了单一关环位点的产物 FST[5]H 和 AzaST[5]H; 前驱体 4b 则得到不同关环位点的两种产物 DBTST[5]H 和 DBTST[7]H (图 2)。

在进行光化学氧化关环时, 电子会被激发到 LUMO 轨道, LUMO 轨道的对称性及电子云空间分布是控制反应路径的核心因素, 光化学氧化关

图2 二芳基乙烯前驱体 **4a** 和 **4b** 的关环位点选择性Fig.2 Cyclization site selectivity of diarylethene precursors **4a** and **4b**.

环反应要求两端碳原子的 p 轨道发生一定的旋转,形成杂化轨道,以“头碰头”的形式进行同位相轨道重叠成键。为了进一步研究光环化反应的选择性,通过 Gaussian 16 采用基组和泛函^[22]:B3LYP/6-311G(d)对化合物 **4a** 和 **4b** 的结构进行了优化,通过 Grimme 的 D3 色散校正,得到了化合物 **4a** 和 **4b** 的 LUMO 轨道电子云分布图。从化合物 **4a** 的 LUMO 轨道分布图(图 3a)可以发现:化合物 **4a** 在进行光环化反应时,芴的 1 位和 3 位均有电子云的分布,都是可以发生反应的位点。但实际实验中

图3 前驱体 **4a** 和 **4b** 的两种构象及 LUMO 轨道电子云分布
Fig.3 Two conformations of precursor **4a** and **4b** and the electron cloud distribution of the LUMO orbital.

只得到了 3 位置关环的单一产物,可能是因为芴的 9 位取代基存在位阻,抑制了化合物 **4a** 在 1 位的关环反应。从化合物 **4b** 的 LUMO 轨道分布图(图 3b)可以发现:化合物 **4b** 的两种构型(即在 1 位或 3 位关环)均有较多的电子云分布,可以实现同位相轨道重叠,在光环化反应时可以同时生成两种产物;且化合物 **4b** 在 1 位关环时构象的 LUMO 轨道重叠程度更大,倾向于在 1 位点发生光环化反应生成更多的螺烯结构。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

采用溶剂挥发法,分别在三氯甲烷、三氯甲烷/甲醇体系中获得化合物 FST[5]H、DBTST[5]H 与

DBTST[7]H 的单晶(图 4)。其中, FST[5]H 属于单斜晶系,空间群为 $P2_1$ (图 4a); DBTST[5]H 和 DBTST[7]H 属于三斜晶系,空间群分别为 $P-1$ 和 $P2_1/c$ (图 4b 和 4c)。三者在分子构型上呈现显著差异,在 FST[5]H 中,芴的刚性结构使环 D、E、F、G 基本平面,环 D 与环 G 的二面角仅 2.63° ;同时,由于关环位点的差异,环 A 与环 G 间距较大,空间排斥作用减弱,分子整体趋于平面化,五螺烯内侧 C20、C2、C18、C14、C17、C19 的螺旋攀爬高度仅 $0.91 \text{ \AA}$,环 A 与环 E 的二面角为 19.9° 。化合物 DBTST[5]H 因关环位点改变进一步降低了空间位

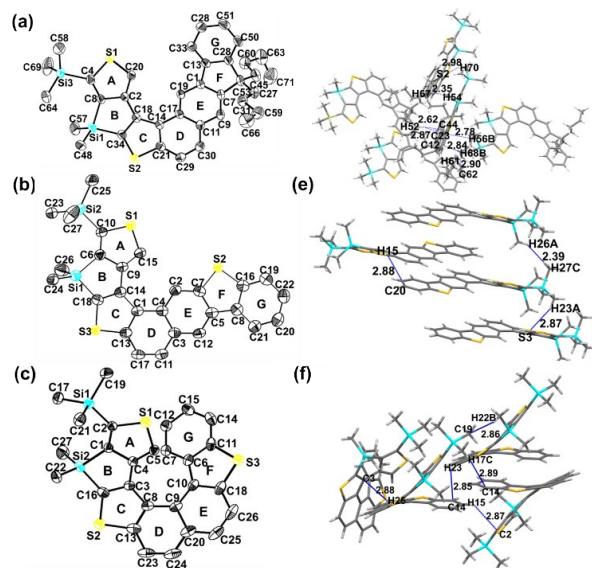


图4 化合物 FST[5]H、DBTST[5]H 和 DBTST[7]H 的晶体

Fig.4 Crystal structures of FST[5]H, DBTST[5]H 和 结构 DBTST[7]. thermal ellipsoids (a-c) and crystal packing (d-f).

阻, 同样呈现较为平面的构型, 环D、E、F、G基本共面, 环D与环G的二面角为 5.15° , 但其五螺烯内侧C15、C9、C14、C1、C4、C5的螺旋攀爬高度略增至 $1.20 \text{ \AA}$, 环A与环E的二面角为 28.9° , 这主要归因于二苯并噻吩的分子刚性弱于茱, 使得螺烯

部分的螺旋攀爬高度更高。DBTST[7]H 则因末端噻吩环上氢原子H5与苯环上H7之间存在明显的空间排斥, 呈现更为显著的螺旋构型, 末端噻吩环A与苯环G的二面角达 52.8° , 螺烯内侧碳原子C5、C4、C3、C8、C9、C10、C6和C7的螺旋攀爬高度为 $3.14 \text{ \AA}$, 螺旋角度为 257.3° 。

三者的分子间相互作用与堆积方式亦各不相同。FST[5]H 晶体中存在多种非共价相互作用: $\text{S} \cdots \text{H} (\text{S2} \cdots \text{H70C}) : 2.98 \text{ \AA}$; $\text{C} \cdots \text{H} (\text{C12} \cdots \text{H68B}) : 2.84 \text{ \AA}$, $(\text{C23} \cdots \text{H52}) : 2.87 \text{ \AA}$, $(\text{C44} \cdots \text{H52}) : 2.62 \text{ \AA}$, $(\text{C62} \cdots \text{H61A}) : 2.90 \text{ \AA}$; $\text{H} \cdots \text{H} (\text{H67} \cdots \text{H54C}) : 2.35 \text{ \AA}$, $(\text{H67} \cdots \text{H54C}) : 2.35 \text{ \AA}$ (图4d)。DBTST[5]H 的晶体堆积主要由分子间 $\pi-\pi$ 相互作用驱动, 同时还伴随有 $\text{S} \cdots \text{H} (\text{S3} \cdots \text{H23A}, 2.87 \text{ \AA})$ 和 $\text{C} \cdots \text{H} (\text{C20} \cdots \text{H15}, 2.88 \text{ \AA})$ 等弱相互作用 (图4e)。DBTST[7]H 则表现出丰富的 $\text{C} \cdots \text{H}$ 相互作用, 如 $\text{C2} \cdots \text{H15} (2.87 \text{ \AA})$ 、 $\text{C3} \cdots \text{H26} (2.88 \text{ \AA})$ 、 $\text{C14} \cdots \text{H23} (2.85 \text{ \AA})$ 、 $\text{C14} \cdots \text{H17C} (2.89 \text{ \AA})$ 以及 $\text{C19} \cdots \text{H22B} (2.86 \text{ \AA})$ (图4f)。这些分子构型与相互作用的不同, 共同决定了三者各异的晶体堆积特征。

3.2 紫外-可见光谱分析

由图5可以看出, 杂原子引入使化合物FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H和AzaST[5]H在225

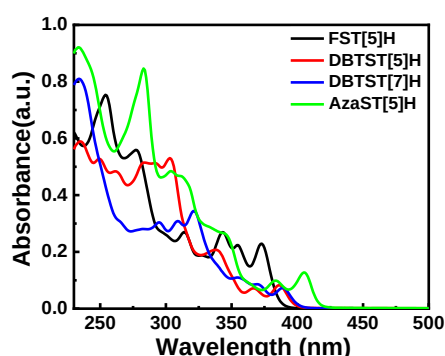


图5 化合物FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H和AzaST[5]H在二氯甲烷中的吸收光谱 ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

Fig.5 Absorption spectra of FST[5]H, DBTST[5]H, DBTST[7]H and AzaST[5]H in DCM ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$).

nm-425 nm 范围内呈现多重吸收峰, 其峰位与分布随杂原子种类及取代位置的不同而变化。在225 - 325 nm 的短波区, 吸收主要源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。FST[5]H 的特征峰位于 254、277、314 nm; 引入硫/氮原子后, DBTST[5]H、DBTST[7]H 与 AzaST[5]H 的长波侧的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 峰移至 282、309、283 nm 发生红移, 而短波侧峰则移至 234 - 235 nm 发生蓝移, 表明杂原子对能级结构的影响具有选择性。在325 - 425 nm 长波区, 吸收源于 π 体系的拓展及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。相较于FST[5]H (343, 373 nm), DBTST[5]H (339, 386 nm) 的两个峰分别蓝移至 339 nm 和红移至 386 nm, 而DBTST[7]H 与 AzaST[5]H 则均呈现整体红移, 未观察到明显的ICT特征, 表明其激发态偶极矩变化较小。固态薄膜吸收光谱 (图S33a) 的最大吸收峰分

别红移至 386、400、403 和 420 nm 较溶液态红移 13 - 15 nm, 归因于固态下分子间 $\pi-\pi$ 堆积引起的激子耦合增强。采用 Gaussian 16 程序计算的紫外-可见吸收光谱与实验曲线吻合良好 (图S34), 对应的跃迁贡献列于表S5中。TD-DFT 计算表明, 其最低能吸收带主要归属于 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 跃迁。

3.3 荧光光谱分析

由图6a可知, 在光谱纯的二氯甲烷溶液中, FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H 和 AzaST[5]H 均呈现深蓝色发光, 最大发射波长分别为 401, 400, 404 和 411 nm。四者的斯托克斯位移均较小, 依次为 28、14、15 和 6 nm, 反映出分子骨架较为刚性, 激发态弛豫受限。FST[5]H、DBTST[5]H 和 AzaST[5]H 具有相对平面化的分子骨架, 辐射跃迁速率常数较大 (Table S4), 量子产率分别为 5.6%, 3.2% 和 6.0%。相比之下, DBTST[7]H 因七元螺旋结构的高度扭曲, 辐射跃迁速率常数显著减小, 其荧光量子产率仅为 0.6%。固态薄膜发射光谱 (图S33b) 的最大发射峰分别位于 416、417、423 和 430 nm, 较溶液态红移了 15 - 19 nm, 归因于固态下分子间聚集引起的偶极耦合增强。理论计算的发射光谱与实验曲线吻合良好 (图S35), 跃迁贡献列于表S6中。TD-DFT 计算表明, 其最低能发射带主要归属于 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁。为了准确客观描述化合物FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H 和 AzaST[5]H 的发光颜色, 将其在溶液中的发射光谱转换为 CIE 色度图 (图6b), 结果表明 FST[5]H

(0.1598, 0.0267), DBTST[5]H (0.1596, 0.0268), DBTST[7]H (0.1597, 0.0296) 和 AzaST[5]H (0.1591, 0.0279) 均位于蓝紫色区域, 与国际标准

深蓝光坐标(0.15, 0.06)高度接近。上述结果表明, 所构筑的杂螺烯在深蓝光材料领域具有极大的应用潜力。

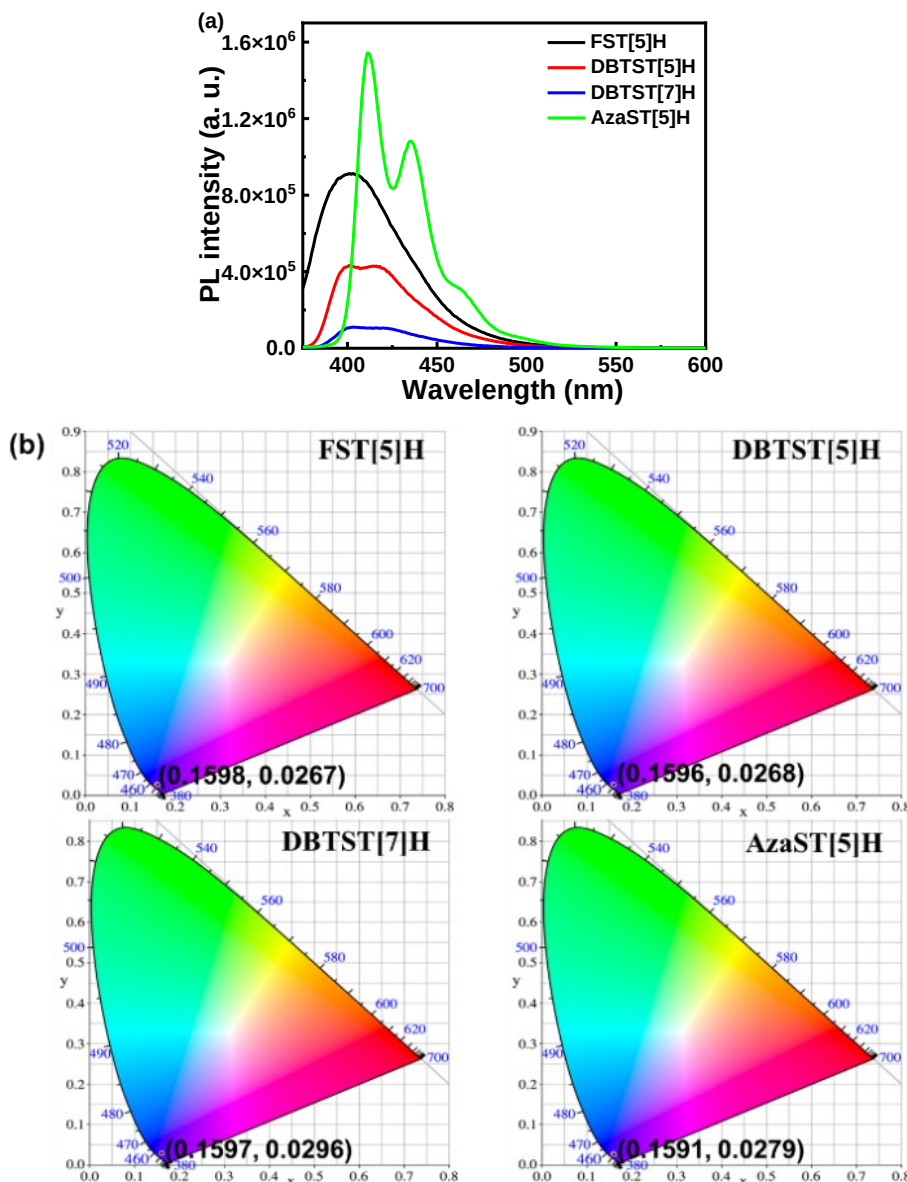


图6 化合物 FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H 和 AzaST[5]H 的光物理性质: (a) 荧光光谱 (二氯甲烷, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, 激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm, 狭缝: 3/3 nm); (b) 对应 CIE 色度图 (二氯甲烷, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)

Fig.6 Photophysical properties of FST[5]H, DBTST[5]H, DBTST[7]H and AzaST[5]H: (a) Fluorescence spectra in DCM ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm, slit: 3/3 nm); (b) Corresponding CIE chromaticity diagram in DCM ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L).

3.4 低温发光光谱分析

在冻结态 (77 K) 下, 分子振动和转动自由度被抑制, 溶剂化效应显著减弱, 有利于观察溶质分子的本征发射。如图 7a 所示, 四种化合物在 360 - 500 nm 的短波长区域均表现出具有精细振动结构的荧光发射, 且显著增强, 同时在 500 - 650 nm 的出现磷光发射。杂原子与螺旋结构的协同

作用有效促进了系间窜越 (ISC) 与旋轨耦合 (SOC), 其中 AzaST[5]H 因氮原子的引入使能级匹配更优, ISC 过程最为高效。通过 DFT/TD-DFT 理论计算获得了四种化合物的单重态-三重态能隙 (ΔE_{ST}) 和 SOC, 结果表明 ΔE_{ST} 从 1.29 eV 递减至 1.15 eV, 同时 SOC 从 1.09 cm^{-1} 显著增大至 4.08 cm^{-1} (图 S36)。理论计算与实验结果的 ISC

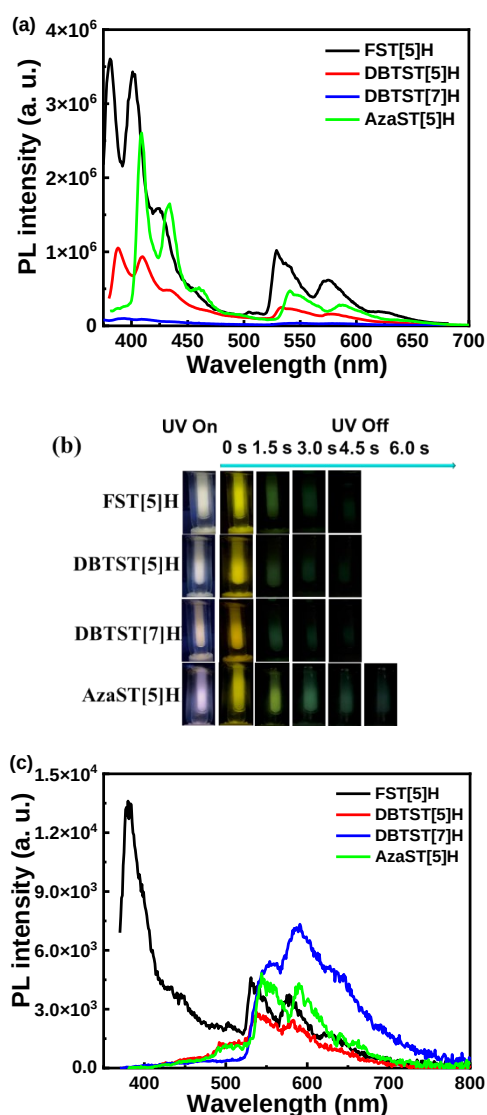


图7 化合物 FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H 和 AzaST[5]H 的低温光物理行为: (a) 低温发光光谱 (77 K, 2-甲基四氢呋喃, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L); (b) 长余辉现象 (77 K, 2-甲基四氢呋喃, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, 365 nm 蓝光灯 (5 W) 照射); (c) 磷光光谱 (77 K, 2-甲基四氢呋喃, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, 延迟 0.5 ms)

Fig.7 Low-temperature photophysical behaviors of compounds FST[5]H, DBTST[5]H, DBTST[7]H and AzaST[5]H: (a) Low-temperature emission spectra (77 K, 2-MTHF, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L); (b) Long afterglow phenomenon (77 K, 2-MTHF, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, irradiated with a 365 nm blue light lamp (5 W)); (c) Phosphorescence spectra (77 K, 2-MTHF, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, delayed 0.5 ms).

变化趋势一致,表明 AzaST[5]H 中显著增强的 SOC 效应和缩小的能隙协同促进了系间窜越过程。在 365 nm 紫外灯激发下,四种化合物均展现出长余

辉现象,以 AzaST[5]H 最为显著,余辉持续时间约为 6 秒(图 7b)。此外,磷光光谱(图 7c)显示,四种化合物在 500 nm – 800 nm 范围内均检测到磷光信号,最大磷光发射峰位于 577 – 591 nm 区间;其中 DBTST[7]H 的磷光寿命显著长于其他三者 (64700 μ s),而 FST[5]H 在 380 nm 处还观察到延迟荧光现象(寿命 0.87 μ s),表明其具备热激活延迟荧光(TADF)特征。

表1 化合物 FST[5]H、DBTST[5]H、DBTST[7]H 和 AzaST[5]H 的光物理数据

Tab. 1 Photophysical properties of FST[5]H, DBTST[5]H, DBTST[7]H and AzaST[5]H.

Compound	λ_{abs} (nm) ^a	λ_{FL} (nm) ^a	λ_{PL} (nm) ^b	τ_{FL} (ns) ^a	τ_{PL} ^b	Φ_{F} (%) ^c
FST[5]H	373	401	529 574	0.5	1.00 μ s	5.6
DBTST[5]H	386	400 417	533 578	0.9	0.99 μ s	3.2
DBTST[7]H	389	404 421	547 581	0.6	64700 μ s	0.6
AzaST[5]H	405	411 435	542 588	0.9	0.95 μ s	6.0

^aIn DCM solution (1×10^{-5} M); ^bIn 2-MTHF solution (1×10^{-5} M) at 77 K; ^cRelative fluorescence quantum yield using quinine sulphate ($\Phi_{\text{F}} = 0.55$, 1×10^{-5} M in 0.5 M H_2SO_4) as a standard.

4 结 论

基于非对称二噻吩并[2,3-*b*:4',3'-*d*]噻咯模块,通过 Wittig 反应和光环化构筑了四种并三芳(杂)环的螺烯分子(FST[5]H、AzaST[5]H、DBTST[5]H 和 DBTST[7]H)。杂原子(氮、硫)的电子效应与位阻效应决定了光环化选择性,并调控分子螺旋程度,螺旋较小时(如 FST[5]H 和 DBTST[5]H)分子更平面(攀爬高度 ~ 0.91 Å/1.20 Å,二面角 $\sim 19.9^\circ/28.9^\circ$),而增大螺旋(DBTST[7]H)导致攀爬高度升至 3.14 Å、二面角达 52.8°。晶体中平面性好的[5]螺烯分子堆积更紧密,从而赋予较高的荧光量子产率(5.6%、6.0%、3.2%),而[7]螺烯分子因结构扭曲使其荧光量子产率骤降至 0.6%。同时,硫的重原子效应协同螺烯骨架促进系间窜越,使所有分子在冻结态呈现磷光,且磷光寿命随螺旋程度和硫原子数增加而显著延长(从 ~ 1 μ s 至 DBTST[7]H 的 64700 μ s),并展示了冻结态下的长余辉现象。综上,杂原子引入与螺旋结构变化通过调控晶体平面性和堆积方式,协同决定了吸收红移、荧光效率及磷光寿命等光物理行为,为

蓝紫光圆偏振材料设计提供了依据。

下载地址: http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024**** (2024**** 为文章稿号)

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容

参 考 文 献:

- [1] a) ISLA H, CRASSOUS J. Helicene-based Chiroptical Switches. C. R. Symmetric double, triple, and multiple helicenes [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(4):2373-2412. (b) DANGL, XUW, QIUS, et al. Construction and circularly polarized luminescence of thiophene based multiple helicenes [J]. *Org. Lett.*, 2024, 26(43):10141-10145.
- [2] TIAN X, SHOYAMA K, MAHLMEISTER B, et al. Naphthalimide-annulated [n]helicenes: red circularly polarized light emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(17):9886-9894.
- [3] ZHAO X, ZHENG R, ZHANG B, et al. Sulfonated perylene as three in-one sting agonist for cancer chemo-immunotherapy [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(11):e202318799.
- [4] GAN F, ZHANG G, LIANG J, et al. π -Extended diaza[7]helicenes with dual negatively curved heptagons: extensive synthesis and spontaneous resolution into strippable homochiral lamellae with helical symmetry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(11):e202320076.
- [5] MATSUO Y, MAEDA C, TSUTSUI Y, et al. Synthesis of closed-heterohelicenes interconvertible between their monomeric and dimeric forms [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(50):e202314968.
- [6] 杨娜, 张永亮, 石佳欣, 沈程硕. 基于螺烯结构单元的手性纳米石墨烯圆偏振发光研究进展 [J]. *发光学报*, 2026, 10.37188/CJL.20260226.
YANG N, ZHANG Y L, SHI J X, SHEN C S. Recent advances in circularly polarized luminescence from helicenes-based chiral nanographenes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 10.37188/CJL.20260226. (in Chinese)
- [7] a) ZHOU F, HUANG Z, CHENG R, et al. Triple Oxa[7]helicene with circularly polarized luminescence: enhancing the dissymmetry factors via helicene subunit multiplication [J]. *Org. Lett.*, 2021, 23(12):4559-4563. (b) LI C, ZHANG C, LI P F, et al. Red emissive double aza[7]helicenes with antiaromaticity/aromaticity switching via the redox-induced radical cation and dication species [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(18):e202302019.
- [8] a) ZHANG F, RAUCH F, SWAIN A, et al. Efficient narrowband circularly polarized light emitters based on 1,4-B,N-embedded rigid donor-acceptor helicenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(16):e202218965. (b) DONG Y, SUN Z, XU W, et al. Construction and phosphorescence behavior of S/Se heteroaromatics/phenanthrene-fused hetero[9]helicenes [J]. *Org. Lett.*, 2023, 25(36):6715-6719.
- [9] a) YU Y, WANG C, HUNG F F, et al. Benzo-extended heli(aminoborane)s: inner rim B,N-doped helical molecular carbons with remarkable chiroptical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(32):22600-22611. (b) DANG L, XU W, QIU S, et al. Construction and circularly polarized luminescence of thiophene based multiple helicenes. *Org. Lett.*, 2024, 26(47):10141-10145.
- [10] WU Y, YING S W, LIAO S D, et al. Sulfur-doped quintuple [9]helicene with azacorannulene as core [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(33):e202204334.
- [11] YANG W, LI N, MIAO J, et al. Simple double hetero[5]helicenes realize highly efficient and narrow band circularly polarized organic light emitting diodes [J]. *CCS Chem.*, 2022, 4(11):3463-3471.
- [12] LIAO L, DAI L, SMITH A, et al. Photovoltaic-active dithienosilole-containing polymers [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(26):9406-9412.
- [13] MA Z, SUN Q, ZHOU J, et al. Dual enhancement of emission and luminescence dissymmetry factor by Si-heteroannulation of double π -helix [J]. *ACS Materials Lett.*, 2023, 5(3):450-457.
- [14] a) OYAMA H, NAKANO K, HARADA T, et al. Facile synthetic route to highly luminescent sila[7]helicene [J]. *Org. Lett.*, 2013, 15(9):2104-2107. (b) OYAMA H, AKIYAMA M, NAKANO K, et al. Synthesis and properties of [7]helicene-like compounds fused with a fluorene unit [J]. *Org. Lett.*, 2016, 18(15):3654-3657.
- [15] JUNG H, HWANG H, PARK K M, et al. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of dithienosilole with indium reagents: synthesis and characterization of dithienosilole derivatives and their application to organic light-emitting diodes [J]. *Organometallics*, 2010, 29(12):2715-2723.

- [16] LEE S, SONG C E, RYU D H, *et al.* Single and double alkoxybenzothiadiazole-dithienosilole-based nonfused ring electron acceptors for organic solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, 6(24):12503-12514.
- [17] MURAYAMA K, OIKE Y, FURUMI S, *et al.* Enantioselective synthesis, crystal structure, and photophysical properties of a 1, 1'-bitriphenylene-based sila[7]helicene [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 7(2015):1409-1414.
- [18] TERADA N, UEMATSU K, HIGUCHI R, *et al.* Synthesis and properties of spiro-double sila[7]helicene: the LUMO spiro-conjugation [J]. *Chem. Eur. J.*, 2021, 27(36):9342-9349.
- [19] MURAI M, OKADA R, NISHIYAMA A, *et al.* Synthesis and properties of sila[n]helicenes via dehydrogenative silylation of C-H bonds under rhodium catalysis [J]. *Org. Lett.*, 2016, 18(17):4380-4383.
- [20] ZHAO J, QIU D, SHI J, *et al.* Synthesis of dithieno[2,3-*b*:4',3'-*d*]siloles and their selective bromination [J]. *J. Org. Chem.*, 2012, 77(7):2929-2934.
- [21] GUO X Y, XU W, TANG J, *et al.* Unsymmetric dithienosilole insertion into helicene enhances circularly polarized luminescence [J]. *Org. Lett.*, 2026, 28(4):1170-1174.
- [22] GRIMME S, EHRLICH S, GOERICK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *J. Comput. Chem.*, 2011, 32(7):1456-1465.



徐婉(1991—),女,河南汝南人,助理教授,2020年于河南大学获得博士学位,主要从事螺烯化学、噻吩化学以及噻吩基光电功能材料的研究。

E-mail: 40070005@henu.edu.cn



王华(1965—),男,江苏洪泽人,博士生导师,1995年于中国科学院感光化学研究所获得博士学位,主要从事螺烯化学、噻吩化学以及噻吩基光电功能材料的研究。

E-mail: hwang@henu.edu.cn



张生(1986—),黑龙江绥化人。硕士生导师,2018年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事噻吩、富勒烯化学和功能材料等方面的研究。

E-mail: zhang.sheng.2022@henu.edu.cn