

杂原子掺杂共轭碳纳米环的合成与性质研究进展

张慧君 林建斌*

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 设计与合成具有特定结构的大环化合物既是超分子化学研究的一个重点,也是合成化学与材料化学领域的重要机遇和挑战。作为碳纳米管的最小片段,径向共轭碳纳米环及环带结构引起化学家广泛的研究兴趣,催生系列自下而上的精确合成策略,但这些纳米环及环带大多仅由苯和简单多环芳烃基元组成,其光电性质调控主要依赖环尺寸的变化,限制了后续的功能开发及应用。在此基础上,近年来,结构与性质更加多元的杂原子掺杂碳纳米环逐渐成为新的研究热点。围绕含杂原子共轭碳纳米环的设计、合成与性质研究展开,重点介绍了引入芳杂环单元如吡啶、噻吩、咪唑、呋喃、苯并噻二唑、屈并二噻吩、1,2-硼氮芳杂环、二酮吡咯并吡咯、卟啉、茈二酰亚胺、萘并二噻吩二酰亚胺等对纳米环性质的影响,特别是:(1)杂原子引入对纳米环光谱和氧化还原电势的影响;(2)纳米环拓扑结构的变化引起组装行为的改变,进而带来新性质。杂原子掺杂共轭碳纳米环的设计与合成既可为有机光电材料研究提供理想骨架,同时也为多功能超分子体系的可控构建提供新基元。

关键词 碳纳米环;径向共轭;芳杂环;杂原子掺杂

Syntheses and Properties of Heteroatom-Doped Conjugated Nano hoops

Zhang, Huijun^a Lin, Jianbin^{*,a}^(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract As structural models for carbon nanotube segments, radially conjugated carbon nano hoops have received much attention from chemists, which led to a series of bottom-up synthetic strategies. However, most of these nano hoops are composed only of benzene and simple polyaromatic hydrocarbon moieties. Modulation of the optoelectronic properties is mainly dependent on the variation of ring size, which greatly limits the functional development and application of conjugated nano hoops. In recent years, syntheses and property study of heteroatom-doped carbon nano hoops have become a new research hotspot. The design, synthesis and properties of conjugated nano hoops involving heterocyclic subunits such as pyridine, thiophene, furan, carbazole, benzothiadiazole, chrysenylene, 1,2-azaborine heterocycle, diketopyrrolopyrrole, porphyrin, perylene diimide, and naphthodithiophene diimide, *etc.* are reviewed. Most of these nano hoops have special topological structures. The introduction of heteroatoms not only significantly improves their optoelectronic properties, but also regulates their assembly, leading to new skeletons for multifunctional supramolecular systems and organic materials.

Keywords carbon nano hoops; radial conjugation; aromatic heterocycle; heteroatom-doping

在超分子化学发展历程中,具有特定结构的大环化合物起到了至关重要的作用,它们的合成及应用一直是引领超分子化学学科发展的强劲动力。五十多年前,Lehn、Pedersen 和 Cram 等受天然环糊精大环结构的启发(图 1a),开始了针对冠醚的合成、分子识别和“主客体化学”的系统研究,从而催生出了“超分子化学”的

概念。随后,以杯芳烃、卟啉大环/环番、大环多胺等为代表的大环分子(图 1a)因具有可控的空腔与构象、易衍生或功能化、多反应或识别位点以及多作用模式等优点而被广泛应用于分子识别、包结以及分子组装等领域,从而进一步推动了超分子化学的发展^[1]。进入 21 世纪,葫芦脲和柱芳烃等具有高度预组织空腔的刚性三维大

* Corresponding author. E-mail: jb.lin@xmu.edu.cn

Received May 4, 2022; revised June 14, 2022; published online June 29, 2022.

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

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

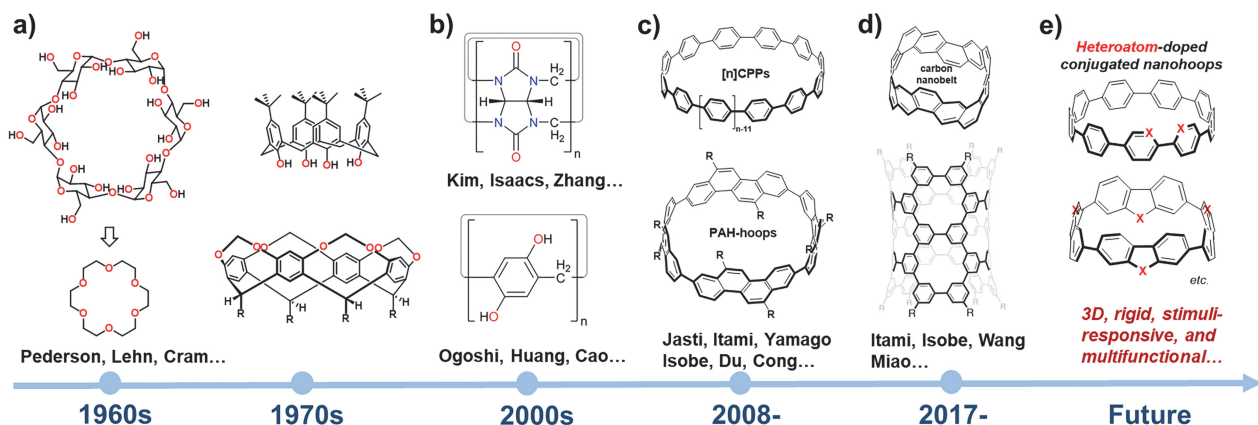


图1 大环分子的研究历程

Figure 1 History of research on macrocyclic compounds

环分子(图1b)因对客体分子有更好的选择性与更高的结合能而受到关注^[2]。在普通刚性三维大环之后,以环对苯撑(cycloparaphenylenes, CPPs)为代表的径向共轭三维纳米环(图1c)及环带(图1d),作为碳纳米管的最小片段,吸引了化学家的广泛研究兴趣^[3]。这两类大环的结构设计与合成体现了从柔性到刚性、从二维到三维的大环化合物发展趋势^[4],构造具有刺激响应与多功能化特点的刚性三维大环是下一步的研究重点。

目前,大部分已报道的径向共轭碳纳米环及环带都由苯或简单多环芳烃基元组成,其性质调控主要依赖于环尺寸的改变^[5],极大地限制了刚性三维大环的功能开发及应用^[6]。在多环芳烃分子中引入杂原子,可通过杂原子种类、数量及位置的改变,灵活调节其带隙、吸收/发光行为、氧化还原能力及配位功能等,实现光物理性质、生物活性和超分子行为的优化^[7]。类似的,在径向共轭纳米环骨架中引入芳香杂环^[8],即构建杂原子掺杂碳纳米环,可有效调控纳米环电子结构、能带隙、吸收/发射光谱及组装等性质,方便实现刺激响应和多功能化。

另外,以 CPPs 为代表的碳纳米环,由于相邻芳环基元间的“邻位-邻位”空间排斥(*o,o'* steric interactions, 图2),而具有较大扭转角(12-35°)^[9]。因此,大部分碳纳米环相邻芳环间的共轭程度低,而且这种构象也不利于纳米环之间的有效堆积。在纳米环骨架中引入五元或六元杂环基元有望解决该问题^[10],从而实现更好的环内共轭及环间相互作用。需要指出的是,本文所总结的都是由芳环或芳杂环基元组成的纳米环,含角度应变炔基的共轭大环^[11]与此类纳米环的合成策略、结构与性质都不太相同,因此不在本文论述范围内。

本文简要总结了由芳烃基元组成的碳纳米环的代表性合成策略,并围绕含吡啶、噻吩、呋喃、咪唑、苯并噻二唑、屈并二噻吩、1,2-硼氮芳杂环、卟啉、二酮

吡咯并吡咯、茈二酰亚胺、萘并二噻吩二酰亚胺等芳杂环基元纳米环的合成、结构及性质进行重点介绍。目前,该类分子已经在超分子识别、自组装、荧光成像等方面体现出重要的研究价值。围绕杂原子掺杂碳纳米环光电性质与组装的深入研究,有望在未来促进新型光电、能源功能材料的开发。

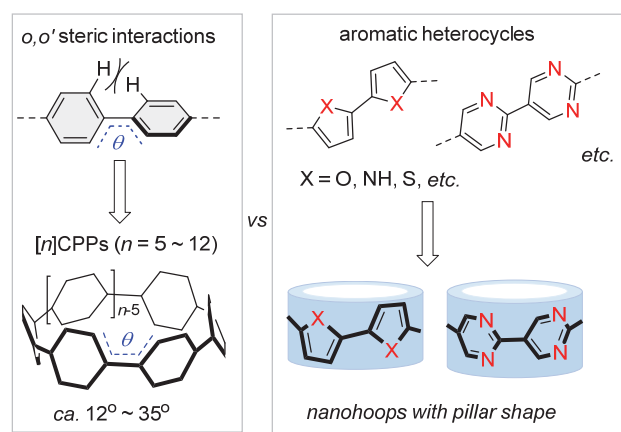


图2 基于芳香杂环的柱状纳米环结构设计

Figure 2 Design of columnar nanocyclic structures based on aromatic heterocyclic units

1 径向共轭碳纳米环的构筑策略总结

作为碳纳米管的一部分,径向共轭碳纳米环是具有很大环张力的刚性结构,其精准合成颇具挑战性。近年来, Jasti、Itami、Yamago、Isobe、杜平武、Wang 和丛欢等分别报道了他们各自发展的碳纳米环合成策略,并实现了从环对苯撑到多环芳烃碳纳米环等一系列不同尺寸与结构刚性三维大环的成功构筑。这些策略为碳纳米管的精确合成提供了可能^[12],也是后续杂原子掺杂纳米环合成的重要基础。目前已报道的碳纳米环合成方法主要分为两类:低张力大环芳构化策略和金属有机大环化策略。

1.1 低张力大环芳构化策略

此类策略的核心是以具有一定转角的芳环前体为基元, 先通过偶联反应构筑低张力大环, 再芳构化形成高张力径向共轭大环(图 3). 2008 年开始, Jasti/Bertozzi、Itami、Wang、Isobe 等课题组分别发展了环己二烯衍生物基元(74°转角)^[13]、环己烷衍生物基元(81°转角)^[14]、1,4-二甲氧基-5,8-二氢萘衍生物基元(74°转角)^[15]和氧杂降冰片烯衍生物基元(126°转角)^[16]等, 用于构筑含苯、萘、蒽等芳基的大环. 其中, Isobe 等^[16]以转角为钝角(126°)的氧杂降冰片烯衍生物为基元, 实现了含 15、18 或 21 个芳环的较大尺寸碳纳米环的构建. 最近, 从欢^[17]等以具有 50°转角的蒽光二聚体为重要基元, 借助偶联反应将其与 Jasti 的环己二烯基元连接, 构建具有数字 8 形状的低张力双环前体, 通过萘钠还原芳构化和逆 [4+4] 反应扩环可得相应的大尺寸碳纳米环. 低张力大环芳构化策略成功的关键是筛选具有合适转角的芳环前体以及高选择性的芳构化反应, 但这也意味着其无法构建不含苯、萘或蒽等芳环基元的大环.

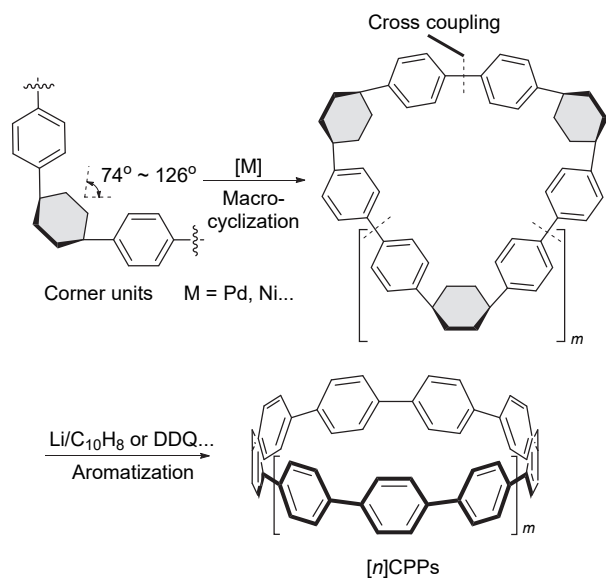


图 3 低张力大环芳构化策略

Figure 3 Bent precursor-aromatization strategies

1.2 金属有机大环化策略

该类策略的核心是以过渡金属配位导向具有特殊拓扑结构大环的构筑, 然后通过还原消除形成高张力径向共轭大环(图 4). 2010 年, Yamago 等^[18]基于金属 Pt(II) 的平面四边形配位构型, 构建由 Pt(II) 与联芳基组成的四边形低张力金属有机大环, 随后利用还原消除实现高张力碳纳米环的高效合成. 这种成环方法中的所有反应均可在温和、中性的条件下进行, 官能团兼容性强, 但需使用计量的贵金属铂试剂和剧毒的有机锡试剂. 与低张力大环芳构化策略结合, 以环己二烯衍生物为连接片

段, 还可构筑双铂金属大环, 随后通过还原消除及芳构化也能高效地制备特定尺寸的碳纳米环^[19]. 另外, 2011 年, Isobe 等^[20]采用无毒的有机硼试剂代替锡试剂参与反应, 实现系列手性多环芳烃碳纳米环的合成. 随后, 杜平武等^[34]也利用该策略成功合成系列六苯并蒽基元组成的 π 扩展的纳米环. 2020 年, Tsuchido 与 Osakada 等^[21]通过双 Au(I) 配合物 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{Y}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)]$ 与低聚亚苯基二硼酸发生转金属化, 选择性构筑三角形金属有机大环, 并利用 PhICl_2 氧化金属中心促进还原消除, 高产率制备特殊尺寸的 $[n]$ CPPs (其中 n 是 3 的倍数). 利用该方法合成 $[6]$ CPP 的两步总产率可达 59%, 且能回收 48% 的 Au(I) 配合物 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{Y}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)]$. 而 Jasti 和 Yamago 等^[22]分别利用环己二烯策略和 Pt 大环化策略合成 $[6]$ CPP 的效率(分别为 8 步总收率 0.7% 和 7 步总收率 23%)要低很多. 除了 Pt 和 Au 金属有机大环, Ni 金属有机大环也可被用来构建碳纳米环. 最近, Itami 等^[23]利用 $\text{Ni}(\text{dnpby})\text{Br}_2$ (dnpby 为 4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶) 与去质子化的八氟代联苯反应得到镍金属大环混合物, 其经历氧化促进的还原消除主要得到全氟代的 PF $[10]$ CPP (9.2%) 和 PF $[12]$ CPP (7.6%).

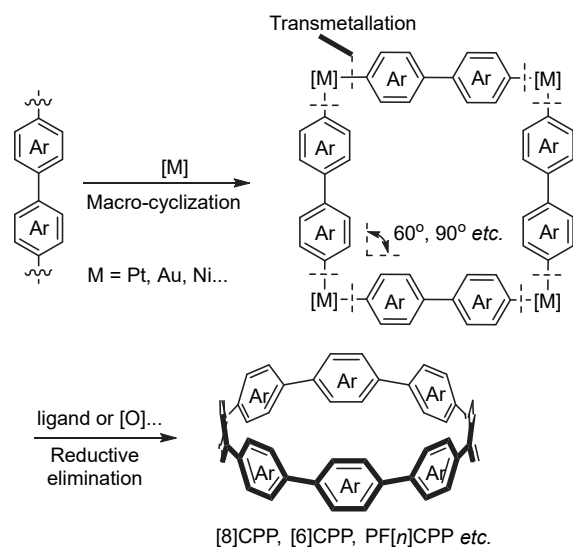


图 4 金属有机大环化策略

Figure 4 Organometallic macrocyclization strategies

金属有机大环化策略的优势在于没有芳环前体的限制, 因此可构建完全由非苯类基元组成的纳米环. 该策略的缺点是必须使用计量的过渡金属试剂.

目前已报道的杂原子掺杂碳纳米环主要是通过上述两类策略来构建的. 另外, 由于一些构筑基元具有氧化、还原敏感等特点, 还需要发展更加简洁、高效、可控的合成手段, 比如下文中将涉及利用电化学氧化方法解决构筑基元与化学氧化剂不兼容的问题, 并实现含萘

并二噻吩二酰亚胺基元纳米环的合成^[24]。最近,在成功构建共轭纳米环的基础上,Itami、Isobe、王梅祥和缪谦等^[25]还完成了共轭刚性碳纳米环带、具有周期性空位缺陷的分子纳米管、锯齿型全共轭环带^[8]芳烃及手性碳纳米环带的精准合成,相关综述论文已有很多,不在这里详细论述。

2 杂原子掺杂共轭纳米环

2.1 含吡啶、2,2'-联吡啶及邻二氮菲基元的共轭纳米环

2012年,Itami等^[26]利用环己烷芳构化策略成功合成首个含2,2'-联吡啶基元的共轭纳米环^{[14,4]CPPy 5}(图5a)。他们用Suzuki偶联反应将L型环己烷基元、2,2'-联吡啶与苯环连接成环,然后再氧化芳构化即得到5。该纳米环的尺寸与全碳的^{[18]CPP}几乎相同(直径约2.5 nm),其紫外吸收和荧光性质与大尺寸CPP也非常类似^[27]。但是,2,2'-联吡啶基元的引入使该纳米环具有发生酸碱反应和与金属配位的新性质:(1)^{[14,4]CPPy}与盐酸反应后紫外吸收与荧光光谱均明显变宽和红移,加入三乙胺中和后可恢复原光谱;(2)^{[14,4]CPPy}还可与Pd(II)配位。随后,Jasti等^[28]在环己二烯芳构化策略基础上,发展了以镍促进氯代吡啶模块还原自偶联(Yamamoto偶联)为关键关环步骤的新合成方法(图5b),可构建不同尺寸的含联吡啶基元纳米环。以含单个2,2'-联吡啶基元的^{[8]CPP}类似物9为例,其与Pd(II)和Ru(II)所形成的配合物具有独特的固态结构及光物理性质,比如:(1)^{Pd(9)₂(BF₄)₂}配合物的X射线单晶结构表明两个纳米环处于反式,相邻吡啶环的扭转角只有大约6°;(2)纳米环9的光谱性质与^{[8]CPP}差别不大(345 nm vs 340 nm),但金属配体电荷转移使其Ru配合物的紫外吸收光谱表现出明显的红移(425~575 nm)。该工作证明了含联吡啶基元共轭纳米环作为特殊配体的新功能,未来有望开发具有新颖超分子性质与固态性质的圆柱形金属-配体组装体。

2015年,Jasti等^[29]以含吡啶基的环己二烯为关键前体,发展了构建氮掺杂CPP的模块化路线(图5c),成功

合成单、双、三氮杂^{[8]CPP 13a~13c}。他们发现引入氮原子对纳米环的光谱、电子性质和固态堆积结构等影响较小,但吡啶单元烷基化后可得到典型的“给体-受体纳米环”,其在可见光区的吸收明显增加,且阴极峰电位下降超过0.5 V(表1)。此外,烷基化双氮杂^{[8]CPP ([13b-Me₂]OTf₂)}分子间的给-受体作用以及强偶极矩促使其首尾堆积,形成接近二维的分子层,并进一步堆叠成含有管状通道的三维结构,与^{[8]CPP}和氮杂^{[8]CPP}的固态堆积结构均不同。同年,Kamat等^[30]表征了单、双氮杂^{[8]CPP}的单重和三重激发态,并进一步确定氮杂纳米环对酸非常敏感,预示了含吡啶基元纳米环在传感方面的应用潜力。随后,Jasti等^[31]还利用类似策略合成了单氮杂^{[6]CPP 13d}。^{13d}(-2.18)的还原电势比^{13a}(-2.39)高0.21 V,说明减小环尺寸有利于降低LUMO能级。而N-甲基氮杂^{[6]CPP ([13d-Me]OTf)}的LUMO能级更是显著低于^{[6]CPP}和^{13d}(表1)。最近,Jasti等^[32]利用Suzuki偶联反应将环己二烯前体14与2,6-二溴吡啶连接成环后芳构化,高效构建了含2,6-吡啶基元的纳米环17(图5d)。该纳米环具有较强的荧光发射(509 nm, $\Phi_F=0.14$),而含2,5-二取代吡啶基元的氮杂^{[6]CPP(13d)}则不能发射荧光。他们基于该纳米环中吡啶基元的配位效应,发展活性金属模板合成策略,可选择性构筑系列高荧光发射纳米环轮烷^[32]。

除了吡啶和2,2'-联吡啶以外,易与金属螯合的邻二氮菲基元也被引入纳米环。2018年,丛欢等^[33]基于环己二烯芳构化策略以及铜模板法,以邻二氮菲芳基硼酸酯19和环己二烯衍生物11a为关键前体,高效合成一类新型莫比乌斯共轭分子22(图6)。X射线单晶结构分析证明该分子的索烃结构以及两个纳米环的莫比乌斯构象。理论计算结果还表明两个纳米环之间有高达351 kJ/mol的分子内非共价 $\pi-\pi$ 相互作用,是稳定固态下纳米环莫比乌斯构象的关键。

2.2 含噻吩、呋喃或硒吩等五元芳杂环的共轭纳米环

虽然直接将吡啶单元引入共轭纳米环并不能显著影响纳米环的光电性质与组装规律,但将吡啶基元烷基

表1 含吡啶基元共轭纳米环13a~13d氮甲基化前后光电性质对比

Table 1 Comparison of the photoelectric properties of 13a~13d before and after N-methylation

Entry	Compound	$\lambda_{\max}^a/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$E_{\text{HOMO}}^b/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^b/\text{eV}$
1	13a (aza[8]CPP)	345	2.8×10^4	541	-5.25	-2.03
2	13b (1,15-diaza[8]CPP)	349	9.2×10^4	544	-5.27	-2.08
3	13c (1,15,31-triaza[8]-CPP)	353	1.1×10^4	542	-5.31	-2.15
4	[13a-Me]OTf	345	2.9×10^4	598	-5.36	-2.92
5	[13b-Me ₂]OTf ₂	350	4.9×10^4	630	-5.63	-3.07
6	13d (aza[6]CPP)	342	5.5×10^4	—	-4.98	-2.14
7	[13d-Me]OTf	343	2.3×10^4	—	-5.39	-2.86

^aIn CH₂Cl₂; ^bB3LYP/6-31g*.

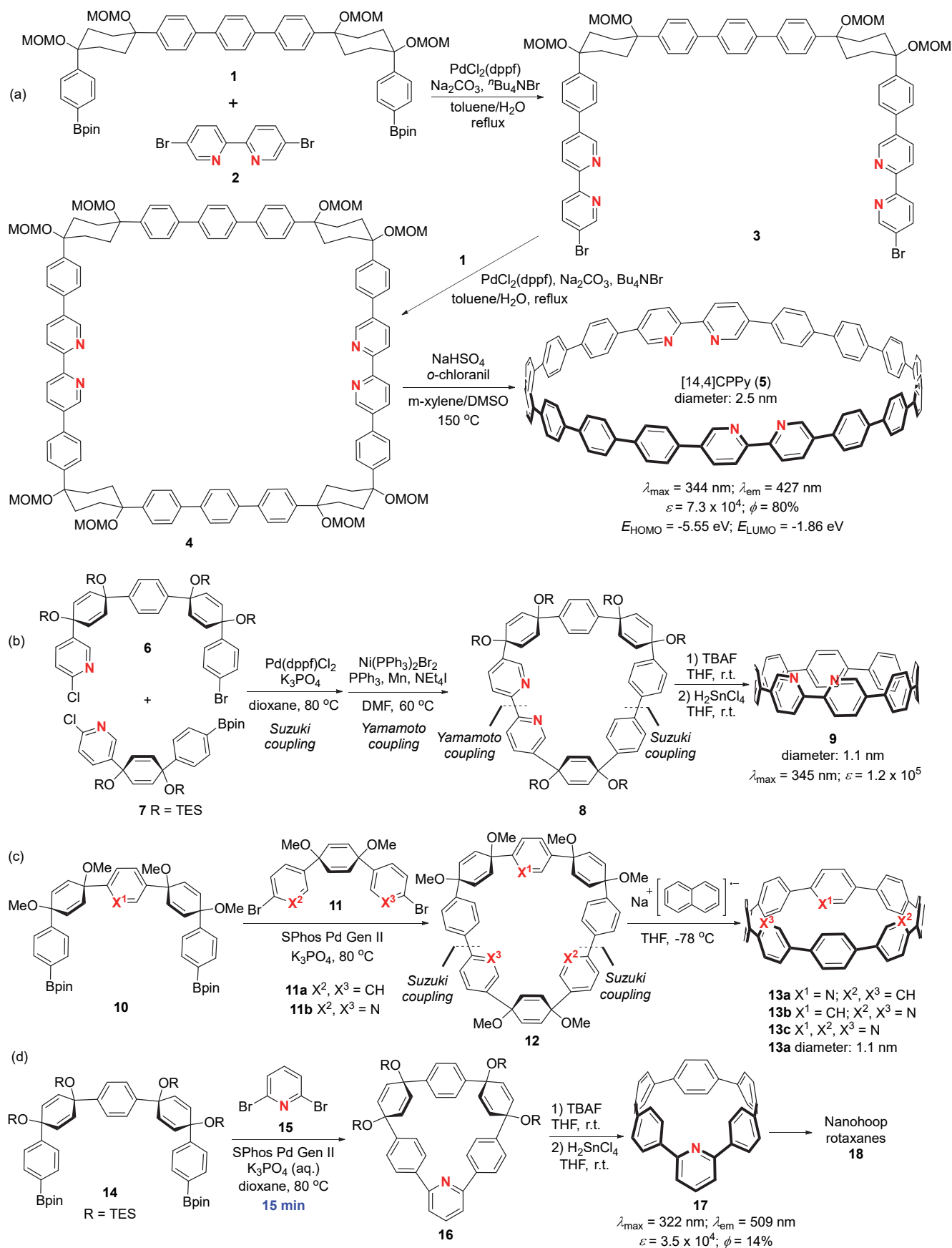
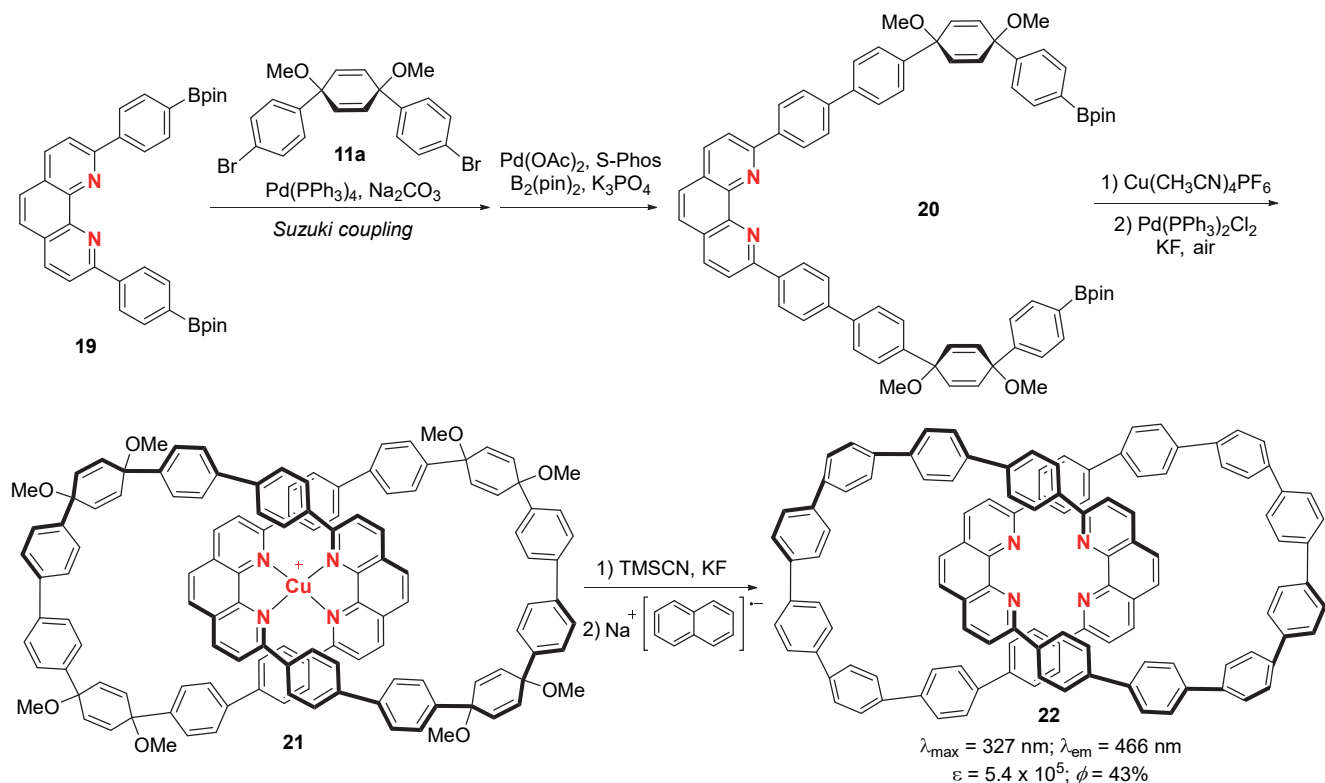
图5 含吡啶或2,2'-联吡啶基元共轭纳米环的合成^[26,28-29,32]

Figure 5 Synthesis of conjugated nano hoops containing pyridine or 2,2'-bipyridine moieties

图6 含邻二氮菲基元共轭纳米环的合成^[33]Figure 6 Synthesis of *o*-phenanthroline-containing nanohoops

化、质子化或与金属配位等却为纳米环带来了新性质。与贫电子吡啶环不同,五元芳杂环如噻吩、咪唑、硒吩等都是富电子的,尤其噻吩环还是有机半导体材料的重要构筑基元。基于噻吩单元的 π -体系如寡聚噻吩、聚噻吩和噻吩-苯共聚物等都是有机半导体领域公认的“优势结构”。但这其中大部分骨架都是线性的,刚性环状骨架较少,且多为二维结构^[34],不利于新功能的开发。

2014年,Itami等^[35]成功构筑了第一类含噻吩基元的共轭纳米环 $[n]$ CPT **25**(图7a, n 代表1,4-phenylene-2',5'-thienylene单元的个数; $n=4, 5, 6$)。他们先以L型顺-1,4-二炔基环己烷衍生物**23**为前体,合成含1,3-双炔单元的大环**24**;然后利用1,3-双炔与 Na_2S 的环化反应构建噻吩环;最后将环己烷基元氧化芳构化为苯环,即得到苯环-噻吩环交替的大环**25**。 $[4]$ CPT **25a**的X射线单晶结构分析表明在固态下其为 C_{4v} 对称的截顶圆锥体形状(四个噻吩环指向同一方向),并且沿 c 轴呈管状堆积(单个分子偶极矩2.7 D)。这与 $[n]$ CPP多采取人字形堆积的特点截然不同,预示着 $[n]$ CPT在固态材料领域的应用潜力。此外,紫外吸收、荧光光谱以及理论计算揭示CPT兼具平面和径向共轭 π -体系的特点:(1)HOMO/LUMO能级差随环尺寸增加而减小的变化趋势与环噻吩类似,不过其中LUMO能级明显下降,HOMO能级几乎不变;(2)增大纳米环尺寸,吸收光谱红移,而

发射光谱蓝移,两种光谱的变化趋势分别与平面环噻吩和 $[n]$ CPP的光物理性质类似。最近,闫晓宇等^[36]利用铂大环化策略合成了联苯-噻吩/硒吩交替的 $[n]$ CP₂T **27**、 $[n]$ CP₂S **28**和 $[n]$ CP₂E大环**29**(图7b, T代表噻吩, S代表硒吩, E代表3,4-乙烯二氧噻吩; $n=3, 4$)。 $[4]$ CP₂S **27b**的X射线单晶结构分析表明,其与 $[4]$ CPT类似,为准 C_{4v} 对称的截顶圆锥体,并且也采取柱状堆积。 $[n]$ CP₂T和 $[n]$ CP₂S的光物理性质变化规律也与 $[n]$ CPT类似:增大纳米环的尺寸时,紫外吸收光谱也会发生明显的红移,而荧光光谱则发生蓝移(表2)。引入硒吩和3,4-乙烯二氧噻吩单元的纳米环与引入噻吩单元的纳米环相比,紫外可见吸收光谱和荧光光谱均有明显的红移。

2015年,Wang等^[37]利用1,4-二甲氧基-5,8-二氢萘衍生物**30**^[15]为关键前体,构建了由苯、萘和噻吩或2,2'-联噻吩单元组成的纳米环**33a**, **33b**和**34**(图7c)。他们首先通过(1*E*,3*E*)-1,4-二(4-溴苯基)-1,3-丁二烯与对苯醌之间高立体选择性的Diels-Alder(D-A)反应以及后续甲基化,合成了C5和C8位两个4-溴苯基处于顺式的5,8-二氢萘衍生物**30**,可为成环提供有利夹角;随后利用系列偶联反应在5,8-二氢萘骨架中引入噻吩单元并且成环;最后将1,4-二氢萘单元氧化芳构化为萘环,即可得含8、10及16个芳(杂)环基元的纳米环**33a**, **33b**和**34**。DFT计算结果表明,与 $[n]$ CPT类似,噻吩环朝向同侧的

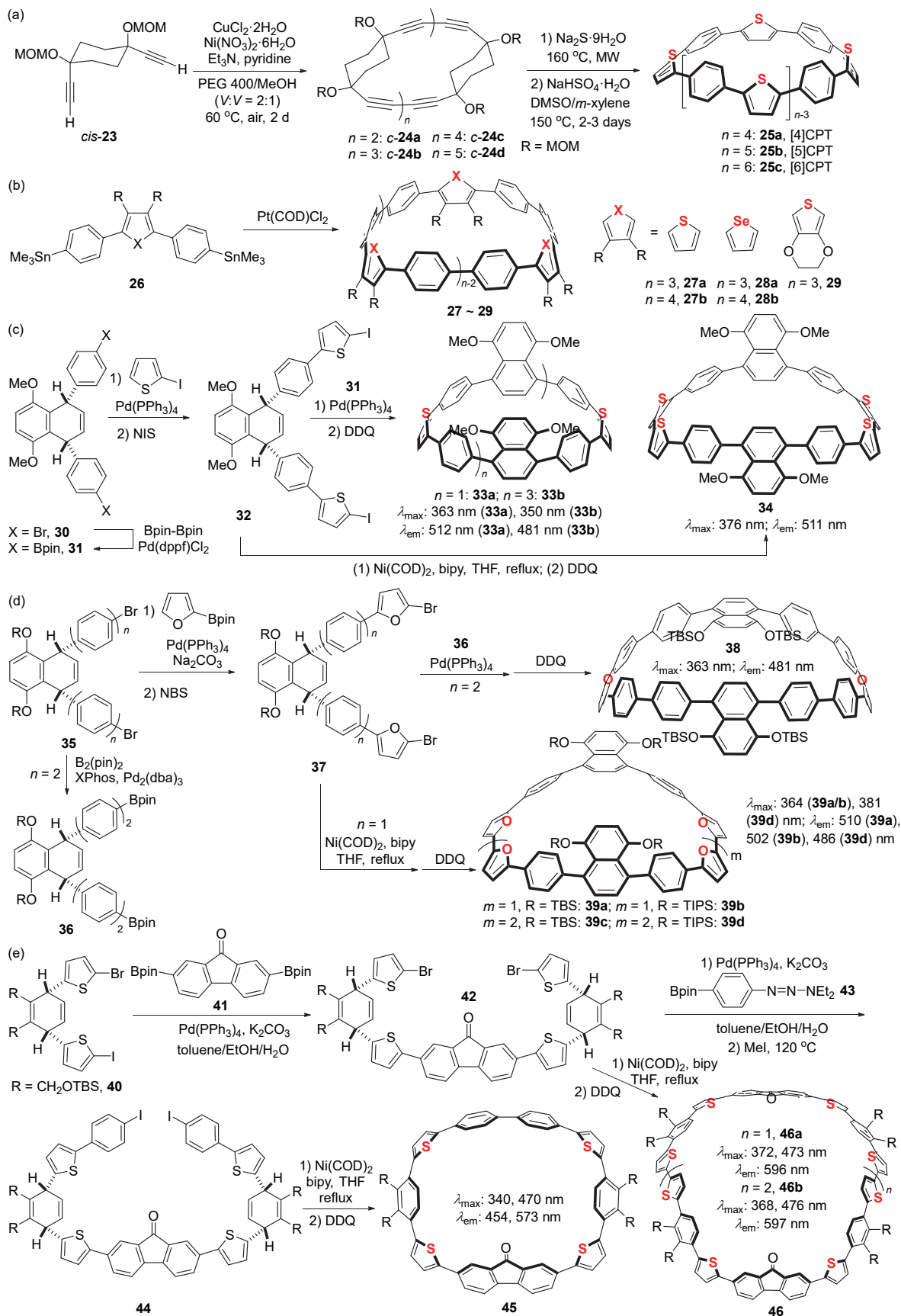
图7 含五元杂环纳米环的合成^[35-39]

Figure 7 Synthesis of nano hoops containing five-membered heterocycles

表2 含噻吩或硒吩基元共轭纳米环[n]CPT、[n]CP₂T、[n]CP₂S和[n]CP₂E的光电性质对比Table 2 Comparison of the optoelectronic properties of conjugated nanorings [n]CPT, [n]CP₂T, [n]CP₂S and [n]CP₂E containing thiophene or selenophene units

Entry	Compound	λ_{\max}/nm	$\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}/\%$	$E_{\text{HOMO}}^a/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^a/\text{eV}$
1	25a ([4]CPT)	333 (C ₆ H ₁₂)	—	546	—	-5.01	-1.74
2	25b ([5]CPT)	350 (C ₆ H ₁₂)	—	510	—	-5.00	-1.82
3	25c ([6]CPT)	362 (C ₆ H ₁₂)	—	488	—	-4.97	-1.90
4	27a ([3]CP ₂ T)	346 (THF)	2.4×10^4	523	27	-5.04	-1.76
5	27b ([4]CP ₂ T)	354 (THF)	3.7×10^4	472	37	-5.13	-1.71
6	28a ([3]CP ₂ S)	365 (THF)	2.1×10^4	560	8	-5.01	-1.82
7	28b ([4]CP ₂ S)	370 (THF)	2.8×10^4	492	13	-5.13	-1.78
8	29 ([3]CP ₂ E)	371 (THF)	2.7×10^4	555	34	-4.61	-1.65

^a B3LYP/6-31G(d).

构象最稳定。

与[n]CPT不同的是,增大纳米环尺寸时,紫外吸收光谱与荧光光谱均发生了蓝移。随后,他们^[38]还用同样策略构建了含咪唑或2,2'-联咪唑单元纳米环(图7d)。由于咪唑环比噻吩环的稳定性稍差,他们合成了尺寸稍大的含10、12和15个芳(杂)环基元的纳米环**38**和**39a~39d**。其中,含2,2'-联咪唑单元纳米环**39b**的单晶结构表明,在固态下两个萘环的1,4-二烷氧基苯片段与四个咪唑单元均指向同一方向。与相应的全碳[n]CPP相比,咪唑和萘环基元的引入使纳米环的紫外吸收与荧光光谱都发生显著红移。噻吩作为富电子基团可与缺电子共轭基元一起组成给体-受体共轭纳米环。2017年,Wang等^[39]设计合成了一类含富电子噻吩单元与贫电子9-芴酮单元的新型给体-受体共轭纳米环**45**和**46a, 46b**(图7e)。他们首先利用Horner-Wadsworth-Emmons(HWE)成烯反应和D-A反应,合成了C1和C4位双噻吩顺式取代的环己二烯衍生物**40**,以其为关键成环前体与2,7-二硼酸酯基-9-芴酮等经历偶联反应及后续芳构化,即可得到相应的包含10、16或24个芳环基元的纳米环。与[n]CPP和[n]CPT等纳米环不同,该给-受体纳米环的紫外吸收光谱不仅在340 nm处有属于噻吩 $\pi-\pi^*$ 跃迁的最大吸收峰,还在470 nm处有一个宽而弱的吸收峰,可能属于9-芴酮羰基 $n-\pi^*$ 跃迁或分子内给-受体单元间的电荷转移^[39]。另外,此类纳米环还具有明显的溶剂化荧光特性,比如**45**在己烷中发出黄绿色荧光,而在氯仿中发出红橙色荧光。

2.3 含咪唑或二苯并噻吩单元的共轭纳米环

与简单五元杂环相比,咪唑和二苯并噻吩等具有更大的共轭平面,可作为p型半导体和热激活延迟荧光材料的重要结构片段^[40]。2016年,Suzuki与Yamago等^[41-42]为了验证纳米环内部区域的抗/顺磁性,首次构建了含咪唑基元的径向共轭纳米环**49**(图8a)。他们以氮端甲基、苯基或碳桥取代的2,7-双(三甲基锡基)咪唑为前体,基于铂大环化策略合成了由4个咪唑单元组成的[8]CPP

的氮桥连类似物**49a~49c**。虽然**49a**的X射线单晶结构分辨率很低,但能证明四个咪唑处于全反式(all-anti)的构象最稳定,这与理论计算结果一致。**49c**的相邻咪唑基元氮端为5,5-二甲基壬烷碳桥,其中两个甲基靠近纳米环中心区域,其¹H NMR信号(δ -2.70)明显向高场位移。他们还通过继续考查[n]CPP氢谱化学位移与体系NICS值(核独立化学位移)之间的联系,并且绘制[n]CPP和咪唑纳米环的NICS等高线图,证明了强抗磁性来源于纳米环内的局部环电流。最近,Poriel等^[43-44]又利用类似的铂大环化策略,以2,7-双硼酸酯基咪唑为前体合成了氮端乙基取代的四咪唑纳米环[4]C-Et-Cbz(图8b, **49d**),并以其作为OFET器件活性层探究纳米环的有机电子学性质。[4]C-Et-Cbz的X射线单晶结构分析再次证实全反式构象最稳定,并且咪唑氮端向纳米环内倾斜。该纳米环的HOMO能级很高(-5.17 eV),其在溶液中和固态条件下的最大发射波长与荧光量子产率都一致。与[8]CPP相比,[4]C-Et-Cbz的最大发射波长蓝移,且荧光量子产率更高。这些特点有利于其在光电器件中的应用。以其作为p型OFET器件的活性层,测得空穴迁移率为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (阈值电压24 V,亚阈值摆幅 $2.2 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$,漏极电流开关比 4.2×10^4)。该工作为共轭纳米环在OFET器件中的应用开发提供了参考。在成功构建咪唑纳米环后,Yamago等^[45]继续以3,7-双(三甲基锡基)二苯并噻吩为前体,利用铂大环策略合成了由4个二苯并噻吩(DBT)或*S,S*-二氧二苯并噻吩(DBTO)基元组成的纳米环[4]CDBT **53a**或[4]CDBTO **53b**(图8c)。理论计算与[4]CDBTO的X射线单晶结构分析均表明四个基元处于全反式的构象最稳定,而且两种大环由全反式构象(anti/anti/anti)翻转为单反式构象(anti/syn/syn)所需的活化能分别为92和100 kJ/mol。将硫原子作为桥头原子引入共轭纳米环,增加了大环的刚性,因此其荧光量子产率(0.21~0.41)远高于纯碳纳米环[8]CPP(0.08)。

2015年,Stepień等^[46]以均三甲苯衍生物**54a, 54b**为

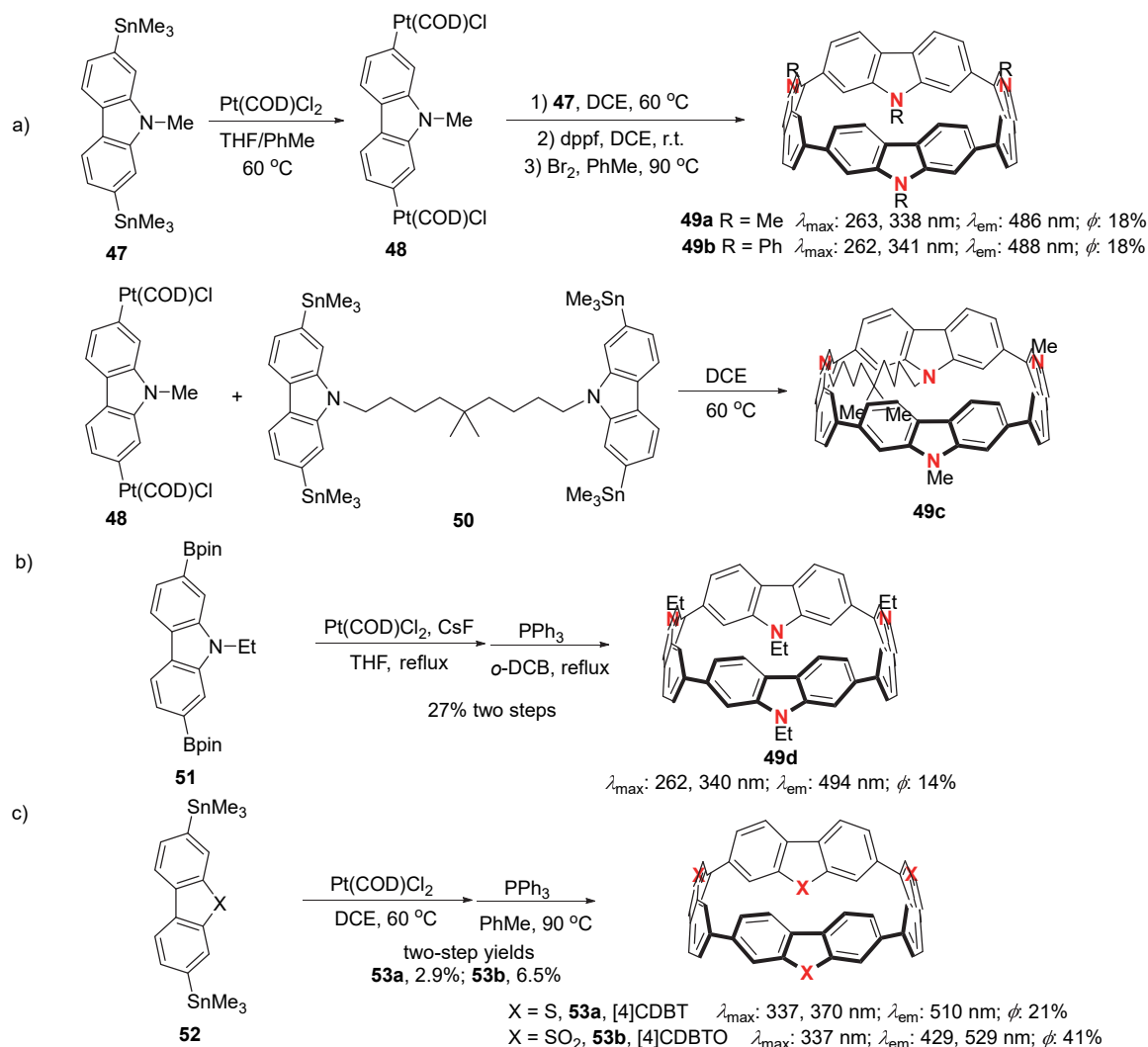


图 8 含咔唑或二苯并噻吩纳米环的合成^[41-42,45](其中光谱数据均在 CHCl₃ 中测得)

Figure 8 Synthesis of carbazole- and dibenzothiophene-containing nanohoops (the spectral data were measured in CHCl₃)

模板及封端, 通过分子内 Yamamoto 偶联反应, 成功构建了两个封端的纳米环 **55a**, **55b**(图 9a). 机理研究表明该反应成功的关键是分子内转金属化的速率远快于后续的重金属消除步骤. 虽然从结构上看, **55a** 和 **55b** 都是 [6]CPP 的衍生物, 但它们的构象更加固定, 因此环张力 (602 kJ/mol) 接近更小尺寸的 [4]CPP. 两个纳米环的紫外吸收与荧光光谱也与 [6]CPP 显著不同, 比如 **55a** 有两个强度类似的吸收峰, 而且能发射蓝色荧光. 最近, Stepien 等^[47] 又以联咔唑衍生物 **56a** 与环己二烯基元 **14a** 为起始物, 借助 9,9'-联咔唑基元的立体构象, 通过 Suzuki 偶联、分子内 Yamamoto 偶联, 以及还原芳构化, 构建了八字形径向共轭纳米环 CPPL **58**(图 9b). 虽然该纳米环是 [16]CPP 的类似物, 但其电子、光谱性质与小尺寸 [n]CPP 相近. CPPL **58** 可被拆分为两个稳定的手性异构体 (*P*)-CPPL 和 (*M*)-CPPL, 并具有圆偏振发光性质. 此类纳米环的合成有利于深入探究 π -骨架曲率对其电

子性质的影响.

2.4 含苯并噻二唑单元的共轭纳米环及双层纳米环

对于纯碳 CPP 来说, 还没有最大发射波长超过 500 nm 的纳米环, 其荧光光谱一般会随着纳米环尺寸的减小而红移, 同时荧光量子产率也会因环张力的增大及轨道对称性规则等而大幅降低.

2020 年, Jasti 等^[48] 利用环己二烯策略构建了一个与 [10]CPP 结构类似且含一个苯并噻二唑单元的纳米环 BT[10]CPP **61**(图 10a). 缺电子苯并噻二唑单元的引入使该纳米环与 [10]CPP 相比最大发射波长红移了 105 nm, 但是荧光量子产率 (59%) 没有明显降低. 因此, BT[10]CPP 是当时最亮的橙色 (571 nm) 纳米环发色团. 实验结果与理论计算表明 BT[10]CPP 的电子结构与 [10]CPP 类似, BT[10]CPP 也没有明显的溶剂化荧光特性, 其保持高荧光量子产率的原因可能是未发生分子内电荷转移.

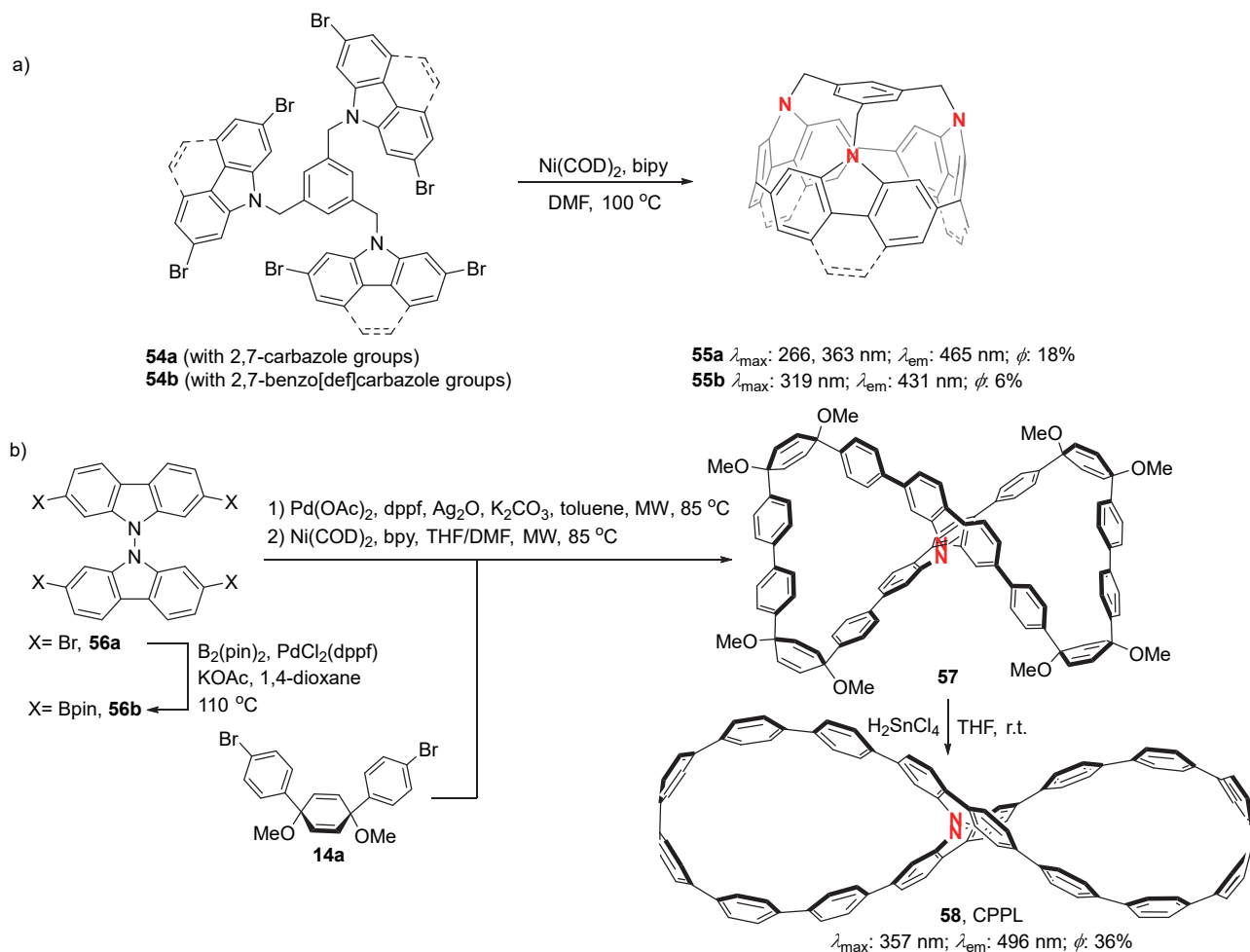


图9 含咔唑封端或八字形纳米环的合成^[46-47](其中光谱数据均在 CH₂Cl₂ 中测得)

Figure 9 Synthesis of carbazole-containing capped and lemniscalar-shaped nanohoops (the spectral data were measured in CH₂Cl₂)

同年, 谭元植等^[49]也利用铂大环化策略构建了联苯-苯并噻二唑交替的纳米环 TB[12]CPP **63**(图 10b). X 射线单晶结构分析表明, 相邻两个苯并噻二唑环朝向大环平面上方而另两个朝向下方构象最稳定, 其人字形堆积方式与[12]CPP 类似. 4 个苯并噻二唑单元的引入使 TB[12]CPP 的最大吸收波长和最大荧光发射波长与 [12]CPP 相比分别红移 89 和 119 nm. 随着溶剂极性的增大, 其发射的荧光可逐渐由浅绿色(555 nm)转变为橙色(586 nm), 而且荧光量子产率最高可达 82%. 将 TB[12]-CPP 分散在聚甲基丙烯酸甲酯薄膜中, 对其吸收和发射光谱影响不大, 而荧光量子产率可提升至 98%. TB[12]-CPP 的这些独特的光学性质有利于其未来在荧光成像和有机光学器件中的应用. 最近, 他们^[50]还利用金配合物的策略构筑了含 3 个苯并噻二唑单元的尺寸稍小的 TB[9]CPP **65**(图 10c). 与[9]CPP 相比, 该分子的最大荧光发射波长(620 nm)红移 126 nm, 其在氯仿溶液中的荧光量子产率可达 44%. 基于 TB[9]CPP 制备的纳米点是首个具有深红色(650 nm)荧光的 CPP 材料, 其荧光量子

产率为 17%^[50]. 使用该纳米点作为三光子荧光基团, 在近红外二区(NIR-II)激光激发下实现了活体内脑血管成像, 具有穿透深度高, 分辨率好, 图像对比清晰的优点.

苯并噻二唑纳米环的高效构筑也给其它纳米环的合成提供了机会. 2021 年, 孙哲等^[51]利用两分子环对苯撑二胺 **69** 与一分子苊-4,5,9,10-四酮间的高效缩合反应, 成功地将两个碳纳米环以刚性氮杂多环芳烃基元连接, 得到首个具有刚性骨架的双层碳纳米环 **70**(图 10d). 其中环对苯撑二胺的合成路线与 BT[10]CPP^[48]类似, 也是基于环己二烯策略, 而且他们发现芳构化前体 **60a** 直接与 LiAlH₄ 反应, 可以 67% 的收率得到相应的环对苯撑二胺, 远远高于 **60a** 先芳构化为 BT[10]CPP **61** 后再还原的总收率(16%). 该分子中碳纳米环可围绕氮杂多环芳烃基元进行翻转, 即顺式与反式构象可以互变. 利用变温核磁技术, 他们计算出该异构化过程的活化能为 42.2 kJ/mol, 与理论计算的翻转能垒(37.6 kJ/mol)相近, 也说明顺反异构化可在室温下进行, 而在低温下只有更稳定的反式构象. 独特的给体-受体-给体(D-A-D)结构使

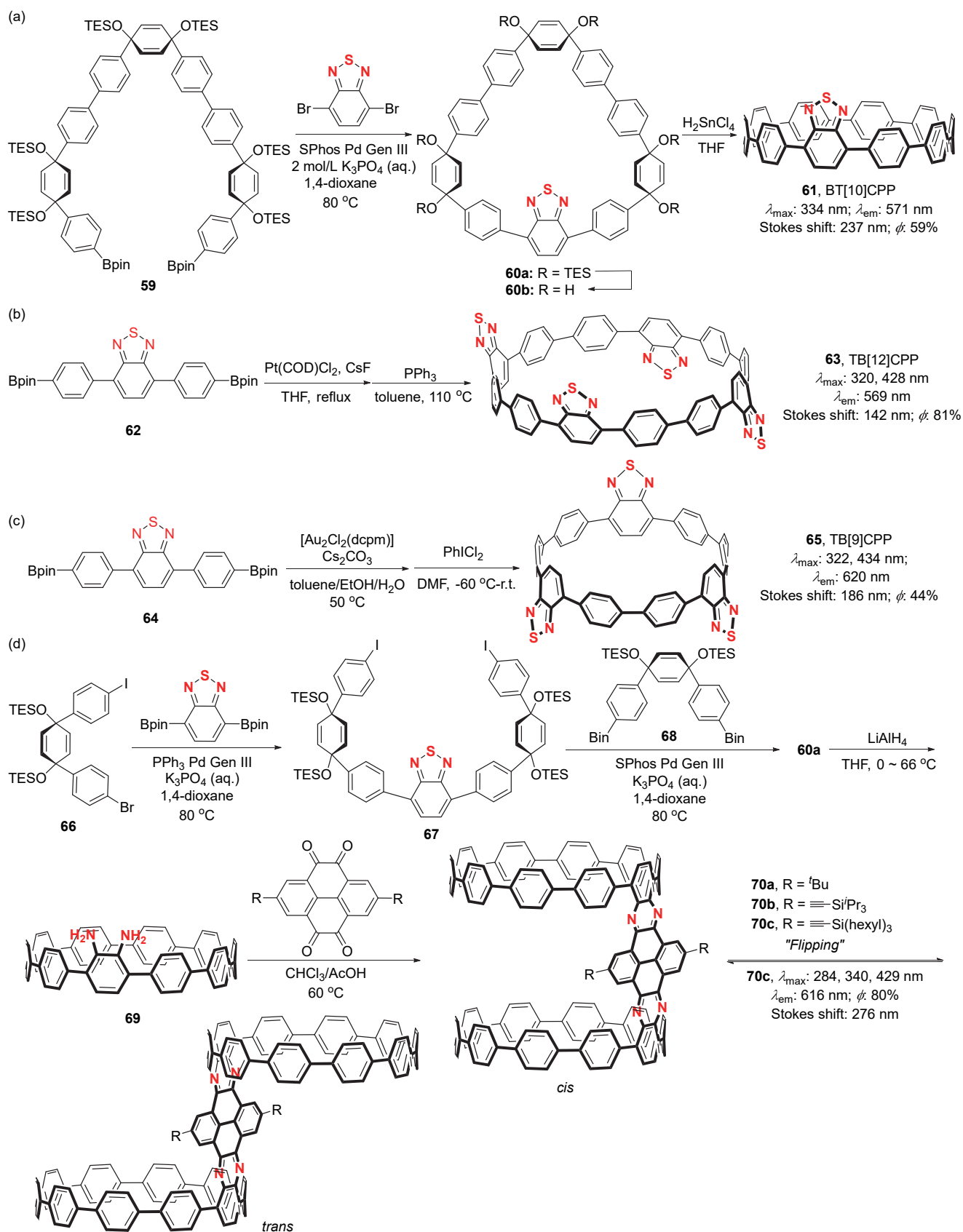


图 10 含苯并噻二唑单元共轭纳米环及双层纳米环的合成^[48-51](光谱数据在 CH_2Cl_2 或 CHCl_3 中测得)

Figure 10 Synthesis of benzothiadiazole-containing nano hoops and bilayer nano hoops (the spectral data were measured in CH_2Cl_2 or CHCl_3)

双层纳米环 **70c** 的最大发射波长达 616 nm, 有效斯托克位移达 276 nm, 量子产率高达 80%, 是目前最大发射波长超过 600 nm 的最亮碳纳米环. 此外, 他们还研究了双层纳米环与 C_{60} 的结合能力. 通过 Job Plot 方法确定结合的化学计量比为 1:2, 同时通过紫外可见吸收滴定得到结合常数 $K_1 = (4.15 \pm 0.58) \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_2 = (3.63 \pm 0.44) \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这是首例可结合两个富勒烯客体分子的碳纳米环.

2.5 含氮/硫杂多环芳烃基元的共轭纳米环

2016年, Isobe 等^[52]利用铂大环化策略构筑了含 1,8-二氮杂芘基元的纳米环 **[n]72**(图 11a). 不过, 用同样方法他们未能得到相应的由 2,7-二苯基芘基元构成的大环. 纳米环 **[n]72** 的变温核磁结果显示其构象即使在一 60 °C 也容易翻转. **[4]72** 的 X 射线单晶结构分析显示其直径(2.13 nm)与 **[16]CPP** 的直径(2.21 nm)类似, 联苯基元的二面角有 40°~50°, 远大于其它纳米环.

为了最大限度地提高共轭纳米环与圆偏振光吸收/发射相关的不对称系数, Isobe 等^[53]最近提出了一个去对称化的结构设计策略. 他们尝试通过在全碳 **[4]CC-((P)-(12,8)-[4]cyclochrysenylene)**^[54]中引入噻吩环, 减小电跃迁偶极矩 μ , 使 $|\mu| = |m|$, 从而最大限度地提高不对称因子 $g (> 0.1)$. 他们首先利用分步铂大环化的方法构建了屈基元-屈并二噻吩基元交替的手性共轭纳米环 **t-[4]CC 75**(图 11b). 一维与二维核磁谱图证明 **t-[4]CC** 具有 D_2 对称性, 即虽然理论上可能得到 9 种立体异构体, 反应仅选择性地生成了一对 AaAa/BbBb 对映异构体. 令人失望的是, 该手性骨架的 g_{abs} (0.006)和 g_{lum} (0.004)与理论计算值 g_{calc} (1.67)相差甚远. 进一步的 X 射线单晶结构与理论计算表明这与 **t-[4]CC** 的结构变形有

关. 可能由于分子间的堆积, 晶体结构中的 **t-[4]CC** 扭曲成椭圆形大环, 而非理论计算的圆柱体形状. 这种结构的变形对磁跃迁偶极矩 m 影响不大, 但使电跃迁偶极矩 μ 和角度 θ 都远离整体最小值. 这一开拓性工作揭示了通过去对称化掺杂策略提高纳米环不对称因子的前提是, 保持刚性的圆柱体结构以及对 μ 偶极矩正交部分(比如 $|\mu| \sin \theta$ 部分)的抑制, 这对促进手性纳米环在光学材料领域应用研究有重要意义.

2.6 含六元硼氮杂芳环单元的共轭纳米环

利用极性 B—N 单键替代 π -分子骨架中的 C=C 双键是开发新功能分子的一个重要策略. 2021年, Liu 等^[55]基于 Jasti 的环己二烯策略, 设计并合成了第一例硼氮杂碳纳米环 **BN-[10]CPP 79**(图 12). X 射线单晶结构数据分析表明, **BN-[10]CPP** 中 1,2-硼氮杂环单元的芳香性弱于不受环张力影响的普通 1,2-硼氮杂环. **BN-[10]CPP** 与其等电子体 **[10]CPP** 在电子结构、成键以及芳香性等方面的差别使其具有非常独特的化学反应性. 比如在铱催化氢化条件下, **BN-[10]CPP** 中的 1,2-硼氮杂环可以被选择性地还原并水解开环, 最终生成特殊的含羰基大环 **80**. 但是在相同条件下, 全碳的 **Mes-[10]CPP** 与无环张力的普通 1,2-硼氮杂环都没有类似的反应性. 另外, 1,2-硼氮杂环的电子结构特点使 **BN-[10]CPP** 非常容易选择性后期功能化. 比如在强碱性条件下, **BN-[10]CPP** 可以被选择性去质子化并与亲电试剂反应, 从而得到氮端取代的 **BN-[10]CPP** 衍生物 **81**.

3 由特殊功能基元组成的共轭纳米环

3.1 由噻吩与二酮吡咯并吡咯基元组成的共轭纳米环

2019年, 李伟伟等^[56]利用铂大环化策略成功构筑

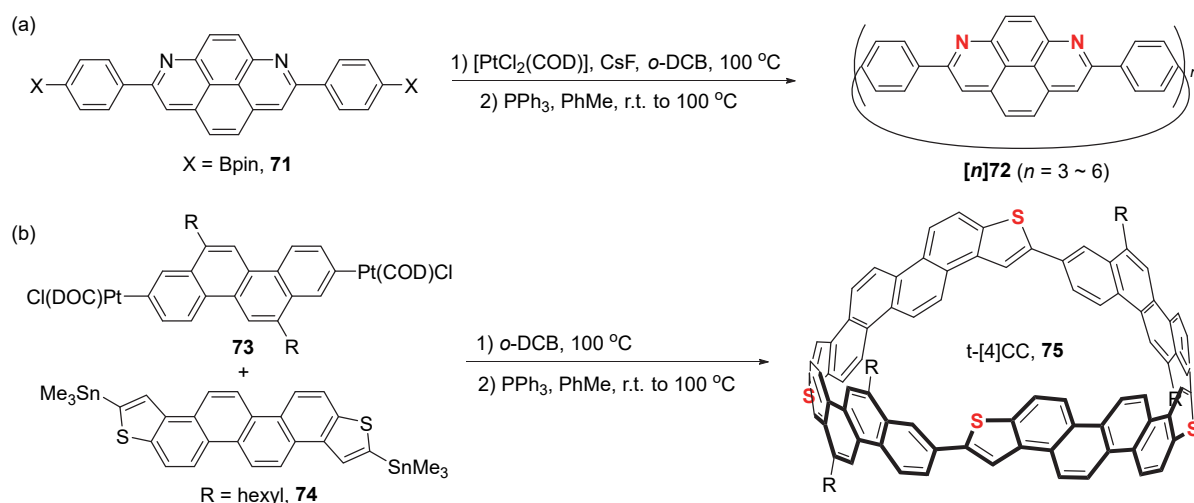


图 11 含 1,8-二氮杂芘或屈并二噻吩单元的共轭纳米环的合成^[52-53]

Figure 11 Synthesis of 1,8-diazopyrene- and chrysenedithiophene-containing nano hoops

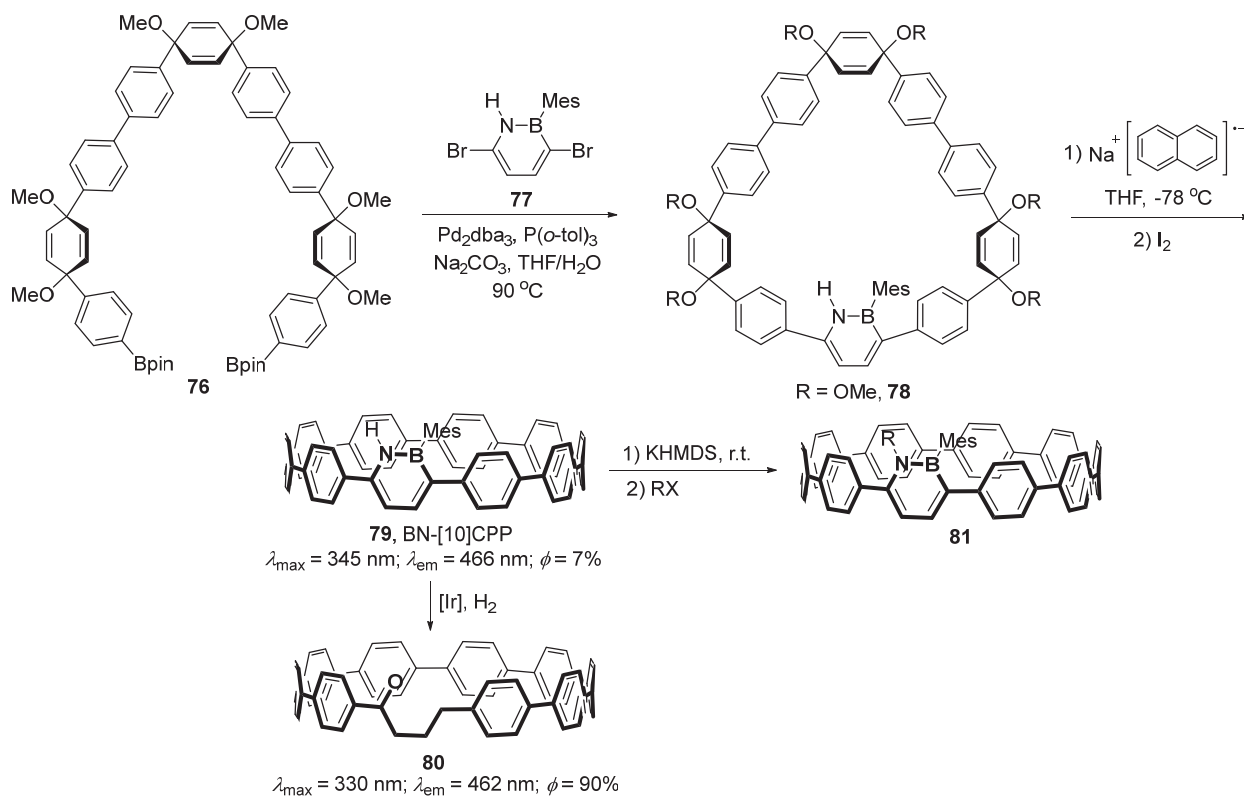


图 12 含 1,2-氮杂硼烷杂环的纳米环^[55](其中光谱数据在 CH₂Cl₂ 中测得)

Figure 12 Synthesis of 1,2-azaborine heterocycle-containing nano hoops (the spectral data were measured in CH₂Cl₂)

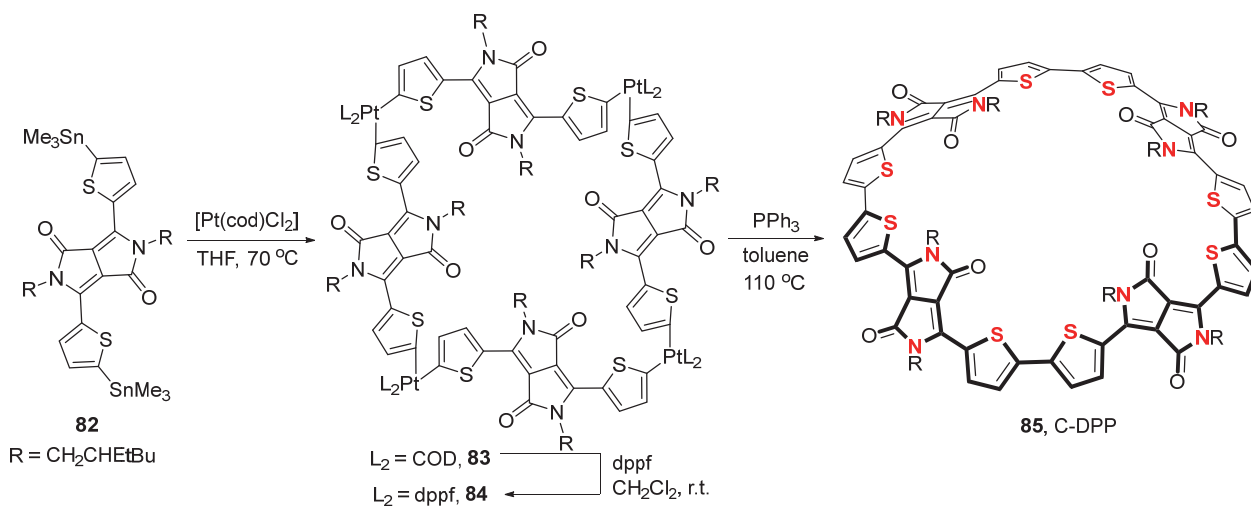


图 13 给体-受体共轭纳米环 C-DPP 的合成^[56]

Figure 13 Synthesis of diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor nano hoops C-DPP

了噻吩-二酮吡咯并吡咯(DPP)基元交替的给体-受体共轭纳米环 C-DPP **85**(图 13)。他们首先以双噻吩基取代的 DPP 衍生物为关键前体构筑四边形铂大环, 然后通过配体取代与还原消除得到环化产物 C-DPP。为了对比, 他们还合成了噻吩-DPP 基元交替的链状分子 L-DPP。两者溶解度差别很大, C-DPP 在二氯甲烷、四氢呋喃和甲

苯等常规溶剂中都有很好的溶解度, 而 L-DPP 仅溶于 1,1,2,2-四氯乙烷。C-DPP 具有良好的近红外吸收特性及匹配的 HOMO-LUMO 能级。基于 C-DPP 薄膜制备的 OTET 器件表现出良好的双极性电荷传输性能。基于以上结果以及 C-DPP 的三维共轭结构, 他们尝试将其作为受体材料应用于非富勒烯有机太阳能电池, 初始光电

转化效率(PCE)为 0.49%, 远高于以 L-DPP 为受体材料的 PCE 值(0.03%)。

3.2 含卟啉单元的共轭纳米环

由多个卟啉单元首尾连接形成刚性环状卟啉阵列具备独特的立体骨架与 π -共轭体系, 在模拟自然界光合捕光天线系统^[57]和分子识别^[58]等方面获得很多关注. 2015 年, 受环对苯撑结构的启发, Kim 和 Osuka 等^[59]利用铂大环化策略首次合成了 β 位- β 位直接连接的环状镍卟啉阵列 $[n]$ CP ($n=3, 4, 5$) **87a~c**(图 14a). 环状镍卟啉三聚体[3]CP、四聚体[4]CP 和五聚体[5]CP 的单晶结构表明卟啉单元采取褶皱或马鞍状的构象, 有利于降低刚性 $[n]$ CP 大环的环应变能([3]CP: 324, [4]CP: 241, [5]CP: 198 kJ/mol). 理论计算还表明共轭相互作用只对含偶数卟啉单元的 $[n]$ CP 有效. 因此, [4]CP 的 HOMO 和 LUMO

轨道是非简并的, 而这种共轭相互作用对[3]CP 和[5]CP 无效. 随后, 该课题组^[60]还利用相同策略合成了尺寸更大的苯环和镍卟啉单元交替的纳米环 $[n]$ CPB ($n=3, 4, 5, 6$) **89a~d**(图 14b). 与 $[n]$ CP 相比, 该系列纳米环的环应变能不高([3]CPB: 206 kJ/mol, [4]CPB: 138 kJ/mol, [5]CPB: 98.3 kJ/mol, [6]CPB: 66.9 kJ/mol)(表 3). 紫外/可见吸收光谱和循环伏安实验证明, 此类纳米环的吸收峰位移与氧化还原电位都与环的大小有关. 此外, 作者还利用瞬态吸收光谱实验测定了[3]CPB、[4]CPB、[5]CPB 和[6]CPB 的激发-能量跳跃(EET)时间, 它们分别为 5.1、8.0、8.0 和 9.6 ps. 大尺寸 $[n]$ CPB 的激发态跃迁过程较慢, 这与镍卟啉单元之间距离较远有关. 脱除镍离子的 $[n]$ CPB 非常不稳定, 说明镍卟啉骨架对成功构造卟啉纳米环至关重要.

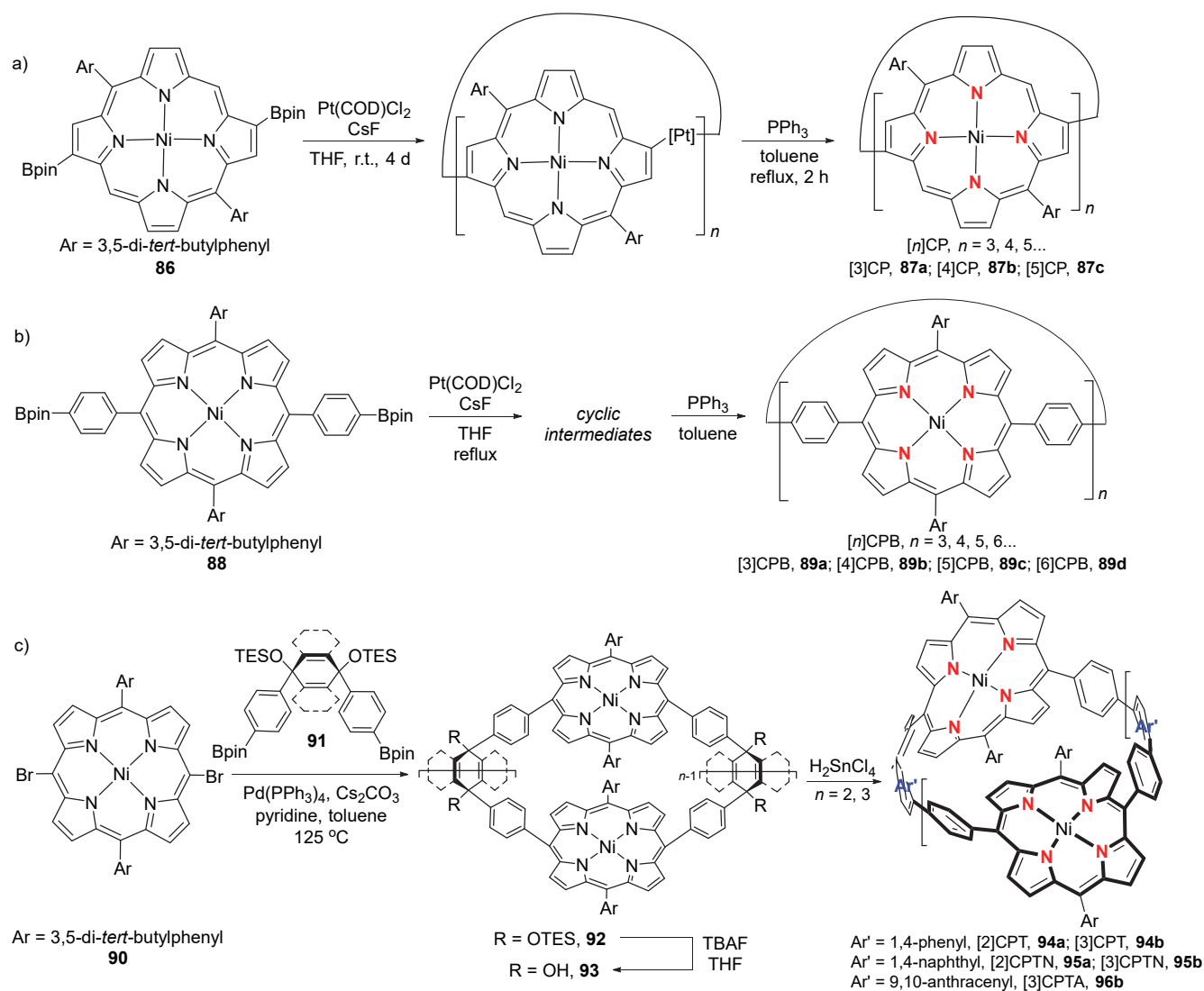


图 14 含卟啉单元共轭纳米环的合成^[59-61]

Figure 14 Synthesis of porphyrin-based conjugated nanostructures

表 3 含卟啉共轭纳米环[n]CP 和[n]CPB 的光电性质对比
Table 3 Comparison of the optoelectronic properties of [n]CP and [n]CPB

Entry	Compound	$\lambda_{\max}^a/\text{nm}$	$\varepsilon^a/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{HOMO}}^b/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^b/\text{eV}$
1	87a ([3]CP)	409	2.4×10^5	-5.0	-2.4
2	87b ([4]CP)	414	3.0×10^5	-5.0	-2.5
3	87c ([5]CP)	423	4.4×10^5	-5.0	-2.4
4	89a ([3]CPB)	435	2.8×10^5	-5.0	-2.3
5	89b ([4]CPB)	430	4.3×10^5	-5.1	-2.3
6	89c ([5]CPB)	428	7.5×10^5	-5.1	-2.2
7	89d ([6]CPB)	427	1.2×10^5	-5.1	-2.2

^aIn CH₂Cl₂. ^bB3LYP/6-31G* (or with LANL2DZ for Ni).

2019年, Meyer 和 Delius 等^[61]利用环己二烯前体策略将苯环、芳环(萘或蒽环)与卟啉 *meso* 位连接得到含两个或三个卟啉单元的共轭纳米环[n]CPT **94**、[n]CPTN **95** 和[n]CPTA **96** ($n=2, 3$)(图 14c). [2]CPT 是该系列纳米环中尺寸最小的, 其环应变能大约为 256 kJ/mol. 因此, [2]CPT 的 HOMO-LUMO 能级差与其它环相比也较小, 且其在可见光区的吸收峰有明显的红移. [2]CPT 具有高度预组织的空腔(直径 1.3 nm), 可以容纳一个 C₆₀ 分子, 结合常数超过 $10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. 包合物单晶结构显示 C₆₀ 实际上处于纳米环空腔中心的略上方. 另外, [2]CPTN 和 C₆₀ 的结合常数与[2]CPT 相同, 约是尺寸类似的[10]CPP 与 C₆₀ 结合常数的 100 倍, 说明这类纳米环有望用于富勒烯双加合物的区域选择性合成与分离.

3.3 含茈二酰亚胺单元的共轭纳米环

茈二酰亚胺(简称 PDI)是一类易于化学修饰、稳定性高、电子亲和力强的光电材料分子, 其良好的电子传输性质已被广泛应用于有机光伏器件研究中. 2015年, Nuckolls、Steigerwald、Ng 和肖胜雄等^[62]利用铂大环法合成了 PDI、苯环和噻吩单元交替的纳米环 *c*PBPB **99**(图 15a), 共轭纳米环 *c*PBPB 具备灵活的构象, 其手性异构体与内消旋体容易相互转换. 后续, 他们还继续利用铂大环策略合成了 PDI 和苯环交替的纳米环 *c*P₄ **100**(图 15b)^[63]. 对这两类大环来说, PDI 基元的引入使吸收光谱横跨整个可见光区. 与对应的线性低聚物相比, 共轭大环的吸收光谱有明显的红移, 而且引入 PDI 单元还有利于调节共轭纳米环的能量分布和能带隙, 因此基于含 PDI 纳米环制备的光电器件性能远高于相应的线性低聚物器件^[63-64]. 最近, 他们还用类似方法合成了含螺旋手性 PDI 纳米带基元的大环 **101a**, **101b**(图 15c)^[65]和含 PDI-噻吩基元的中空胶囊形大环 **102a**, **102b**(图 14d)^[66], 并研究了这些分子在半导体器件中作为电荷传输材料的特点.

4 柱状构象共轭纳米环

通常, 碳纳米环内相邻芳环间的“邻位-邻位”空间

排斥会使其具有较大扭转角, 因而不利于环内共轭与环间堆积. 在纳米环骨架中引入五元或六元杂环基元有望解决该问题. 早在 2010 年, Bachrach 等就对以吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶等芳香含氮杂环为构筑基元的环对苯撑类似物进行了理论计算^[10b]. 他们预测氮原子的引入会显著降低相邻基元间的“邻位-邻位”空间排斥, 特别是由吡嗪或嘧啶组成的纳米环将为带状, 即相邻芳杂环基元间的二面角接近零度, 而且不易翻转, 但这类完全由含氮杂环基元组成的纳米环尚未被成功合成. 在链状聚噻吩结构中, 一般相邻噻吩基元采取反式共平面构象时能量最低, 但是在环寡聚噻吩结构中, 实验结果表明相邻噻吩基元采取顺式构象形成平面结构(图 16a)^[10a,67], 而非采取反式构象形成柱状结构. 如前所述, Itami、闫晓宇和 Wang 等报道的含噻吩、呋喃或硒吩等杂环的纳米环都主要采取截顶圆锥体构象, 且大环内所有杂环都朝向同侧.

基于此, 我们设想以 π -骨架两侧并五元杂环的功能片段为基元构建具有稳定柱状构象的纳米环(图 16b). “直线型”的功能片段和空阻较小的“五元杂环-杂环”连接方式将使整体骨架接近管状, 构筑基元间可有效共轭, 且完全对称的结构有利于激发态离域. 按照上述设计原则, 我们以萘并二噻吩二酰亚胺(NDTI)为基元, 利用电化学氧化促进双 Pt 金属有机大环的还原消除, 成功构建共轭纳米环[4]C-NDTI **105**(图 17a)^[24]. 电化学氧化方法洁净、高效、电势可控, 有效解决了 NDTI 基元氧化还原敏感、与化学氧化剂不兼容等问题, 为将特殊功能片段引入纳米环提供了新手段. [4]C-NDTI **105** 的单晶结构表明, 与引入 PDI 或卟啉单元的共轭纳米环都具有较大构象灵活性不同, [4]C-NDTI 的相邻基元间仅有很小的扭转角(2.8°或 4.4°, 图 17b), 并可保持高度刚性的柱状结构(直径 1.3 nm), 有助于增强环内共轭效应. 因该拓扑结构与福建土楼相似, 且功能多元, 故命名为“土楼分子”. 该纳米环不仅继承了 NDTI 单元本身优异的光电特性, 而且 NDTI 骨架中缺电性的萘二酰亚胺单元与富电性的噻吩单元使环间有很强的给-受体相互作用

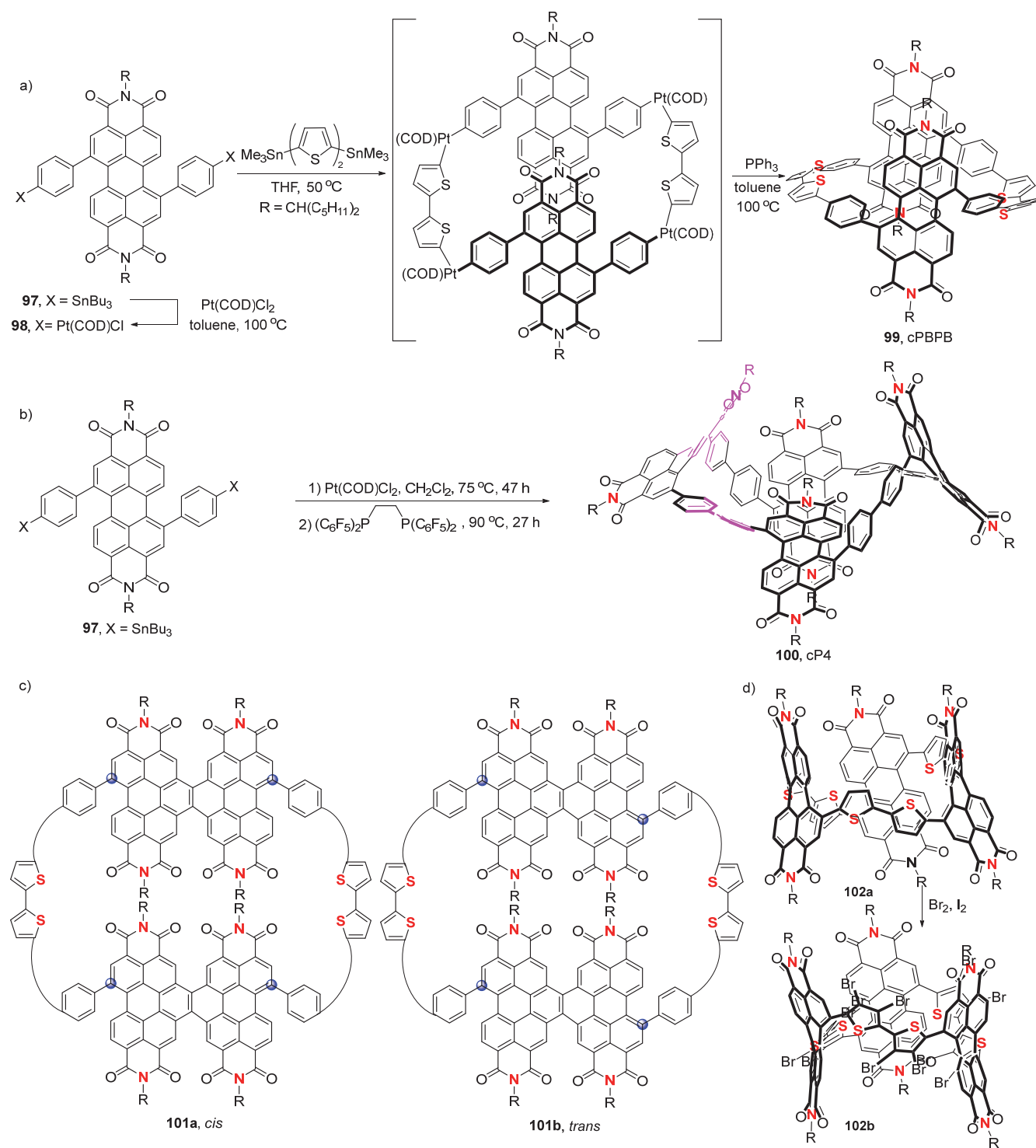
图 15 含 PDI 单元共轭纳米环的合成^[62-63,65-66]

Figure 15 Synthesis of PDI-based conjugated nanostructures

用。在固体状态下每个[4]C-NDTI 可与周围四个纳米化环通过 π - π 堆积形成有序的二维结构,使其有望作为活性材料发展新型有机电子器件。

另外,由于纳米环中 NDTI 基元的构象稳定,相邻噻吩单元不同的排列方式为纳米环带来额外的手性特质(图 18)。[4]C-NDTI **105** 理论上有 6 种异构体,利用手

性 HPLC 分离到 5 种主要异构体,其中两组为手性异构体(A_4/B_4 和 A_3B/AB_3)。光谱测试表明相邻噻吩的顺反构象对纳米环共轭效应有显著影响,不同异构体的光电性质有明显差异,其中 A_4 的近红外吸收范围更宽。以上结果说明:(1)以 π -骨架两侧并五元杂环的功能片段为基元可成功构建柱状纳米环,即土楼分子;(2)对该类分子内

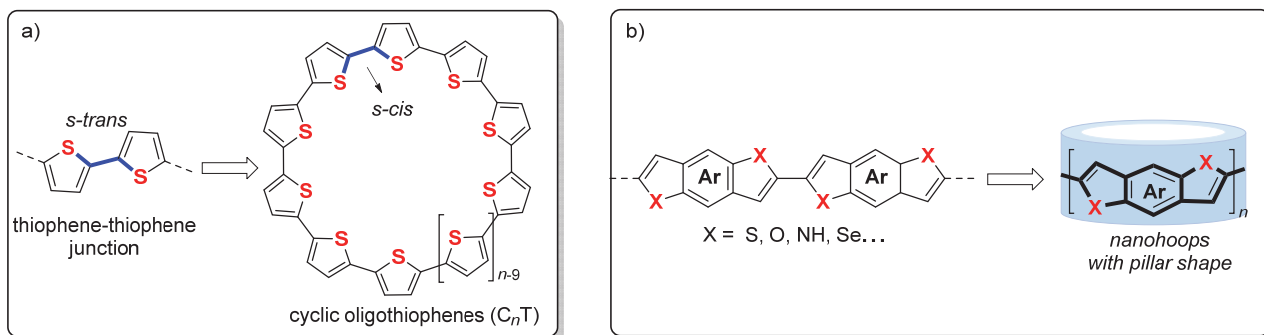
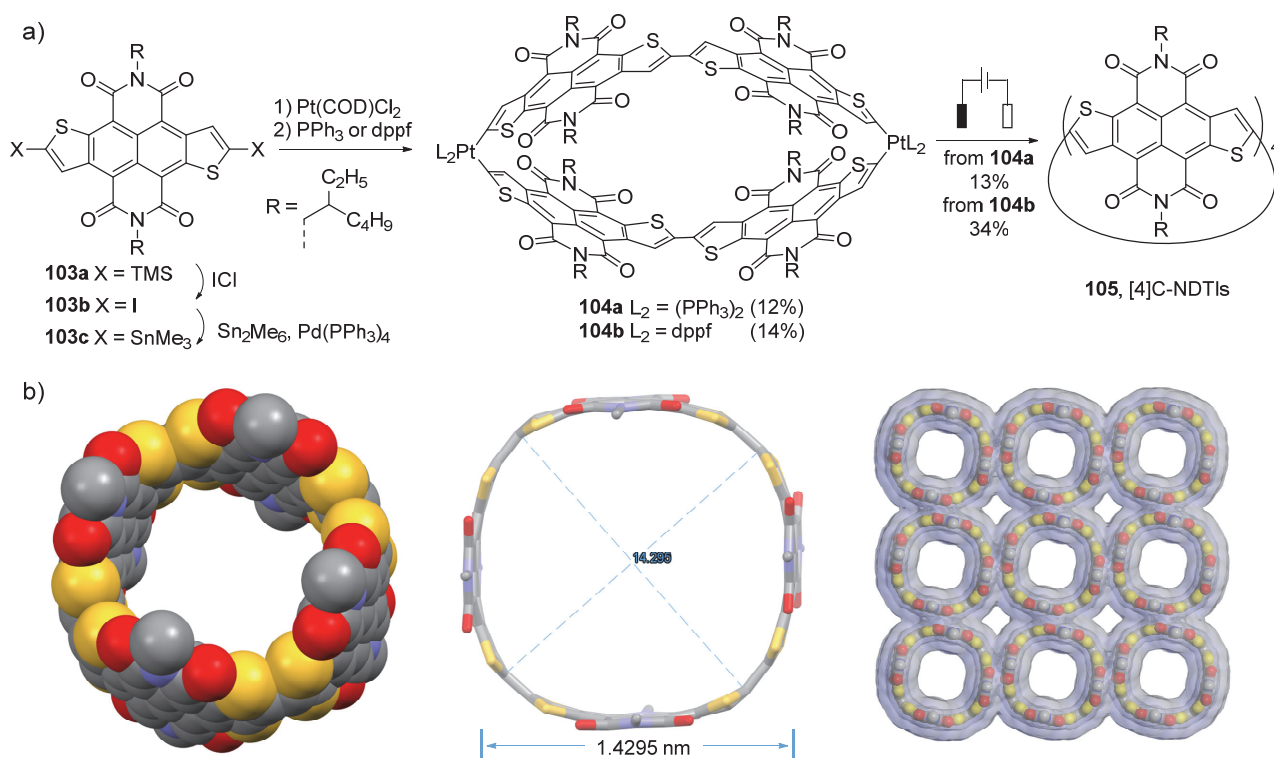


图 16 柱状纳米环设计思路

Figure 16 Design principles for columnar conjugated nanotubes

图 17 (a)共轭纳米环[4]C-NDTI的合成与(b) 105-A₄单晶结构及堆积模式^[24]Figure 17 Synthesis of [4]C-NDTI, and (b) crystal structure and 2D packing mode of 105-A₄

及分子间弱相互作用、二维 π - π 组装、主客体识别规律等进行深入研究,探索其组装行为与结合客体分子前后性质的变化,将为揭示功能材料的构效关系奠定基础。

5 总结与展望

随着共轭碳纳米环合成策略的快速发展,含芳杂环基元共轭纳米环的设计与合成在近年来成为一个新的研究热点。此类纳米环不仅能继承芳杂环功能基元本身的性质,而且纳米环特殊的拓扑结构有利于实现功能拓展。同时,芳杂环结构的多样性也为共轭纳米环的结构优化提供了可能。比如,富电性或缺电性芳杂环的引入

使这类纳米环大都具有给-受体结构,对分子本身光谱性质及组装都有很大影响;含卟啉、二酮吡咯并吡咯、花二酰亚胺、萘并二噻吩二酰亚胺等重要功能单元的共轭纳米环,具备碳纳米环的径向共轭结构和功能单元的独特光电性质,而且轻质、灵活、结构确定,有利于未来突破“富勒烯、寡聚噻吩与并苯”等优势骨架限制,构建更加多样化的有机 π -材料工具箱。这同时也体现了大环分子研究从惰性到刺激响应、从单功能化到多功能化的发展趋势。在大环化学快速发展的今天,希望这篇综述能够帮助读者了解杂原子掺杂共轭纳米环研究的起点,理解它的现状,准确把握它的未来。

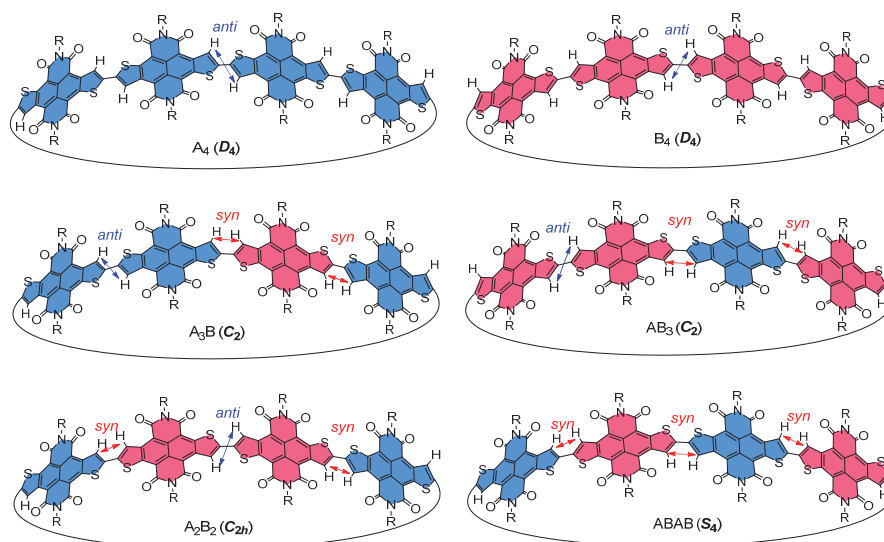


图 18 [4]C-NDTI 的 6 个异构体^[24](A 和 B 分别代表 NDTI 单元的两种不同朝向)

Figure 18 Six possible isomers of [4]C-NDTI (the orientation of the NDTI units marked as A and B with different color, respectively)

References

- [1] Wang, M.-X. *Prog. Chem.* **2018**, *30*, 463 (in Chinese). (王梅祥, 化学进展, **2018**, *30*, 463.)
- [2] Wu, X.; Duan, Q.; Ni, M.; Hu, X.; Wang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 437 (in Chinese). (吴旋, 段群鹏, 倪梦飞, 胡晓玉, 王乐勇, 有机化学, **2014**, *34*, 437.)
- [3] (a) Xu, Y.; von Delius, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 559. (b) Lu, D.; Huang, Q.; Wang, S.; Wang, J.; Huang, P.; Du, P. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 668. (c) Li, Y. M.; Kono, H.; Maekawa, T.; Segawa, Y.; Yagi, A.; Itami, K. *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 681. (d) Wang, J.; Zhang, X.; Jia, H.; Wang, S.; Du, P. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4178. (e) Zhou, Q.; Jiang, B.; Yang, H.-B. *Prog. Chem.* **2018**, *30*, 628 (in Chinese). (周启峰, 江波, 杨海波, 化学进展, **2018**, *30*, 628.)
- [4] Liu, Z.; Nalluri, S. K. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2459.
- [5] Lin, J. B.; Darzi, E. R.; Jasti, R.; Yavuz, I.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 952.
- [6] Leonhardt, E. J.; Jasti, R. *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 672.
- [7] (a) Stepien, M.; Gonka, E.; Zyla, M.; Sprutta, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479. (b) Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniha, L.; Wong, W. S.; Zyla-Karwowska, M.; Stepien, M. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 565.
- [8] Hermann, M.; Wassy, D.; Esser, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15743.
- [9] Darzi, E. R.; Jasti, R. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6401.
- [10] (a) Zade, S. S.; Bendikov, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2972. (b) Bachrach, S. M.; Stück, D. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6595.
- [11] Miki, K.; Ohe, K. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 2529.
- [12] Omachi, H.; Nakayama, T.; Takahashi, E.; Segawa, Y.; Itami, K. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572.
- [13] Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- [14] Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112.
- [15] Huang, C.; Huang, Y.; Akhmedov, N. G.; Popp, B. V.; Petersen, J. L.; Wang, K. K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2672.
- [16] Sun, Z.; Miyamoto, N.; Sato, S.; Tokuyama, H.; Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 271.
- [17] Huang, Z. A.; Chen, C.; Yang, X. D.; Fan, X. B.; Zhou, W.; Tung, C. H.; Wu, L. Z.; Cong, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11144.
- [18] (a) Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757. (b) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354.
- [19] Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18480.
- [20] (a) Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Yamasaki, T.; Isobe, H. *Nat. Commun.* **2011**, *2*(1), 492. (b) Sun, Z.; Suenaga, T.; Sarkar, P.; Sato, S.; Kotani, M.; Isobe, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 8109.
- [21] Tsuchido, Y.; Abe, R.; Ide, T.; Osakada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22928.
- [22] (a) Xia, J.; Jasti, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2474. (b) Yamago, S.; Kayahara, E.; Patel, V.; Xia, J.; Jasti, R. *Synlett* **2015**, *26*, 1615.
- [23] Shudo, H.; Kuwayama, M.; Shimasaki, M.; Nishihara, T.; Takeda, Y.; Kuwabara, T.; Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. *ChemRxiv* **2021**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2021-7kd63.
- [24] Zhang, L.; Zhang, G.; Qu, H.; Todorwal, Y.; Wang, Y.; Norman, P.; Linares, M.; Surin, M.; Zhang, H. J.; Lin, J.; Jiang, Y. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24543.
- [25] (a) Cheung, K. Y.; Segawa, Y.; Itami, K. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 14791. (b) Shi, T.-H.; Wang, M.-X. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 916. (c) Chen, H.; Miao, Q. *J. Phys. Org. Chem.* **2020**, *33*, e4145.
- [26] Matsui, K.; Segawa, Y.; Itami, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1888.
- [27] Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5979.
- [28] Van Raden, J. M.; Louie, S.; Zakharov, L. N.; Jasti, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2936.
- [29] Darzi, E. R.; Hirst, E. S.; Weber, C. D.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Jasti, R. *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1*, 335.
- [30] Hines, D. A.; Darzi, E. R.; Hirst, E. S.; Jasti, R.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8083.
- [31] Van Raden, J. M.; Darzi, E. R.; Zakharov, L. N.; Jasti, R. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5721.
- [32] Van Raden, J. M.; White, B. M.; Zakharov, L. N.; Jasti, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7341.
- [33] Fan, Y.-Y.; Chen, D.; Huang, Z.-A.; Zhu, J.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3037.

- [34] Iyoda, M.; Yamakawa, J.; Rahman, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522.
- [35] Ito, H.; Mitamura, Y.; Segawa, Y.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 159.
- [36] Zhao, H.; Ma, Y.-C.; Cao, L.; Huang, S.; Zhang, J.-P.; Yan, X. J. *Org. Chem.* **2019**, *84*, 5230.
- [37] Thakellapalli, H.; Farajidizaji, B.; Butcher, T. W.; Akhmedov, N. G.; Popp, B. V.; Petersen, J. L.; Wang, K. K. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3470.
- [38] Farajidizaji, B.; Thakellapalli, H.; Li, S.; Huang, C.; Baughman, N. N.; Akhmedov, N. G.; Popp, B. V.; Petersen, J. L.; Wang, K. K. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 16420.
- [39] Thakellapalli, H.; Li, S.; Farajidizaji, B.; Baughman, N. N.; Akhmedov, N. G.; Popp, B. V.; Wang, K. K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2674.
- [40] Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444.
- [41] Kuroda, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. J. *Org. Chem.* **2016**, *81*, 3356.
- [42] Jung, S. H.; Pisula, W.; Rouhanipour, A.; Rader, H. J.; Jacob, J.; Mullen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4685.
- [43] Lucas, F.; Sicard, L.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Quinton, C.; Poriel, C. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 7740.
- [44] Sicard, L.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Poriel, C. *ChemPlusChem* **2018**, *83*, 874.
- [45] Kayahara, E.; Zhai, X.; Yamago, S. *Can. J. Chem.* **2016**, *95*, 351.
- [46] Mysliwiec, D.; Kondratowicz, M.; Lis, T.; Chmielewski, P. J.; Stepien, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1643.
- [47] Senthikumar, K.; Kondratowicz, M.; Lis, T.; Chmielewski, P. J.; Cybinska, J.; Zafra, J. L.; Casado, J.; Vives, T.; Crassous, J.; Favereau, L.; Stepien, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7421.
- [48] Lovell, T. C.; Garrison, Z. R.; Jasti, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14363.
- [49] Qiu, Z. L.; Tang, C.; Wang, X. R.; Ju, Y. Y.; Chu, K. S.; Deng, Z. Y.; Hou, H.; Liu, Y. M.; Tan, Y. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (47), 20868-20872.
- [50] Qiu, Z. L.; He, M. b.; Chu, K. S.; Tang, C.; Chen, X. W.; Zhu, L.; Zhang, L. P.; Sun, D.; Qian, J.; Tan, Y. Z. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100482.
- [51] Li, K.; Xu, Z.; Deng, H.; Zhou, Z.; Dang, Y.; Sun, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7649.
- [52] Ikemoto, K.; Fujita, M.; Too, P. C.; Tnay, Y. L.; Sato, S.; Chiba, S.; Isobe, H. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 658.
- [53] Fukunaga, T. M.; Sawabe, C.; Matsuno, T.; Takeya, J.; Okamoto, T.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19097.
- [54] Sato, S.; Yoshii, A.; Takahashi, S.; Furumi, S.; Takeuchi, M.; Isobe, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 13097.
- [55] Chen, M.; Unikela, K. S.; Ramalakshmi, R.; Li, B.; Darrigan, C.; Chrostowska, A.; Liu, S. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1556.
- [56] Li, C.; Wang, C.; Guo, Y. T.; Jin, Y. Z.; Yao, N. N.; Wu, Y. G.; Zhang, F. L.; Li, W. W. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 3802.
- [57] (a) Nakamura, Y.; Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 831.
(b) Aratani, N.; Kim, D.; Osuka, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922.
- [58] (a) Tashiro, K.; Aida, T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 189.
(b) Song, J.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16356.
(c) Bols, P. S.; Anderson, H. L. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2083.
- [59] Jiang, H.; Tanaka, T.; Mori, H.; Park, K.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2219.
- [60] Jiang, H.-W.; Tanaka, T.; Kim, T.; Sung, Y. M.; Mori, H.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15197.
- [61] Xu, Y.; Gsänger, S.; Minameyer, M. B.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Shyshov, O.; Schwer, F.; Ribas, X.; Drewello, T.; Meyer, B.; von Delius, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18500.
- [62] Ball, M.; Fowler, B.; Li, P.; Joyce, L. A.; Li, F.; Liu, T.; Paley, D.; Zhong, Y.; Li, H.; Xiao, S.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9982.
- [63] Ball, M.; Zhong, Y.; Fowler, B.; Zhang, B.; Li, P.; Etkin, G.; Paley, D. W.; Decatur, J.; Dalsania, A. K.; Li, H.; Xiao, S.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12861.
- [64] Zhang, B.; Trinh, M. T.; Fowler, B.; Ball, M.; Xu, Q.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Zhu, X. Y.; Nuckolls, C.; Zhong, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16426.
- [65] Ball, M. L.; Zhang, B.; Xu, Q.; Paley, D. W.; Ritter, V. C.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10135.
- [66] Zhang, B.; Hernández Sánchez, R.; Zhong, Y.; Ball, M.; Terban, M. W.; Paley, D.; Billinge, S. J. L.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1957.
- [67] Zhang, F.; Götz, G.; Mena-Osteritz, E.; Weil, M.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Bäuerle, P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 781.

(Li, L.)