

有机纳米环/格的研究进展

魏颖 周平 陈鑫 包秋景 解令海*

(南京邮电大学 分子系统与有机器件研究中心(CMSOD) 信息材料与纳米技术研究院
有机电子与信息显示国家重点实验室 南京 210023)

摘要 径向共轭的碳纳米环作为碳纳米管的纳米片段,在合成化学、立体化学、超分子化学和材料科学领域引起了极大的关注.从几何结构角度来看,纳米环的结构分为单环纳米环和多环纳米环.其中,单环纳米环的构建模块主要有苯或多环芳烃以及大环,与以苯或多环芳烃为模块构造的单环纳米环相比,以大环为构建模块的单环纳米环和多环纳米环不仅具有特殊的拓扑结构还具有较高的荧光量子产率、较大的空腔等特点.目前这类具有拓扑结构的纳米环分子在主客体掺杂、储能材料、多孔和有机光电材料等领域体现出重要的研究价值.因此本综述将重点对卟啉类单环纳米环、“8”字型纳米环、纳米格以及更复杂的碳纳米笼的合成方法进行全面的综述.

关键词 纳米环;多环;合成方法;大环;纳米格

Research Progress on Organic Nanohoops/Nanogrids

Wei, Ying Zhou, Ping Chen, Xin Bao, Qiuqing Xie, Linghai*

(Centre for Molecular Systems and Organic Devices (CMSOD), State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract Radial conjugated carbon nanohoops, as nanofragments of carbon nanotubes, have attracted great attention in the fields of synthetic chemistry, stereochemistry, supramolecular chemistry and materials science. The structure of nanohoops can be divided into monocyclic and multicyclic nanohoops according to the geometric angle. The main building blocks of monocyclic nanohoops are benzene, polycyclic aromatic hydrocarbons and macrocycles, the monocyclic nanohoops with macrocycle as the building blocks and multicyclic nanohoops not only have special topological structure but also have the characteristics of high fluorescence quantum yield and large cavity. At present, such nanohoops with topological structure have important research value in the fields of host-guest doping, energy storage materials, porous and organic optoelectronic materials. Therefore, this review will focus on the synthetic methods of porphyrin monocyclic nanohoops with macrocycle as building blocks, figure-of-eight nanohoops and nanogrids, and more complex carbon nanocages.

Keywords nanohoop; multicyclic; synthetic method; macrocycle; nanogrid

1 引言

随着化学、材料学、物理学等多个学科的发展,人们对高性能光电材料的需求日益增长,设计合成具有特定结构的大环化合物成为了化学领域的一个研究热点.自1991年碳纳米管(CNT)被发现以来^[1],碳纳米管(CNT)因其独特的结构、理想的光电性能以及拉伸强度高、优异的物理性质引起了物理学家和化学家的兴趣.径向共轭的纳米环是一类由芳烃单元连接的分子结构,作为碳纳米管的最小纳米片段^[2]在合成化学^[3]、立体化学^[4]、超分子化学^[5]和材料科学领域^[6]引起了极大的关注.早在1934年, Parekh 和 Guha^[7]就已经尝试了碳纳米环的合

成,直到2008年才由 Jasti 课题组^[8]首次合成了碳纳米环,这一开创性的成果掀起了一股碳纳米环的研究浪潮.在过去的几十年里, Jasti, Itami, Yamago 和许多著名的化学家合成了多种单层的纳米环及其衍生物,大大促进了化学领域对共轭大环及其性质的研究.

目前对于纳米环的综述大部分是对基于简单单环纳米环和采用机械互锁的多环纳米环的合成方法、性质及应用的介绍.比如,2014年 Wegner 课题组^[9]总结了苯基和烷基取代、多环芳烃的单环纳米环的合成方法,这将为更多功能性的基团引入到纳米环中甚至合成更大的纳米带和其他复杂的分子结构开辟了道路.2015年, Lewis 团队^[10]对碳纳米环研究进展进行综述,重点介绍

* E-mail: iamlhxie@njupt.edu.cn

Received November 30, 2022; published January 3, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22071112 and 22275098), Natural Science Research Project of Universities in Jiangsu Province (No. 20KJB150038), the Project of State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Nanjing University of Posts and Telecommunications (Nos. GDX2022010005 and GZR2022010011).

国家自然科学基金(Nos. 22071112 和 22275098)、江苏省高校自然科学研究面上项目(No. 20KJB150038)和有机电子与信息显示国家重点实验室资助项目(Nos. GDX2022010005 和 GZR2022010011).

了 CPPs 和相关纳米环的合成和性质. 2018 年吴迪和夏建龙等^[11]对具有代表性的单环碳纳米环的合成方法、碳纳米环衍生物的光电性质及其在超分子化学和材料科学中的潜在应用进行了详细的综述. 2020 年 Delius 课题组^[12]对非共价键连接的机械互锁结构的多环纳米环的性质和应用进行了总结, 详细介绍了多环纳米环在主客体化学、机械互锁结构制备和晶体工程中的应用. 但由于这些径向共轭碳纳米环是由单个苯环或简单多环芳烃组成, 其性质调控主要依赖于环尺寸的改变^[13]. 在碳纳米环结构中引入杂原子(N, O 等)不仅可以解决环带分子合成过程中所面临的高张力问题, 同时也能调控纳米环的电子结构、能带隙、吸收/发射光谱等性质^[14]. 在 2021 年, Esser 课题组^[15]介绍了除苯以外的芳环类结构构建的单环纳米环的合成和性质, 侧重介绍了含有给体/受体结构或在环内含有受体、给体、杂芳烃或多环芳香族单元的共轭单环纳米环的合成、性质和应用, 这种通过引入给体或受体部分或甚至给体-受体结构的方式可以避免碳纳米环的尺寸依赖效应, 提供垂直延伸的环作为单壁碳纳米管的模板. 2022 年林建斌课题组^[16]对杂原子掺杂共轭纳米环的合成进行了综述, 重点对引入杂环芳烃单元如吡啶、噻吩、呋喃、咪唑、苯并噻二唑等杂环芳烃对纳米环性质的影响进行了介绍. 但是目前以大环为构建模块合成单环纳米环和共价键连接的多环纳米环的综述却很少. 与简单的单环纳米环相比, 以大环为构建模块的单环纳米环和多环纳米环具有特殊的拓扑结构, 有利于实现功能的拓展, 表现出较高的荧光量子产率、较大的空腔等优点^[17-19], 为超分子组装提供了理想的主体材料^[20]. 目前该类分子已经在自组装、主客体掺杂^[21]、多孔材料、光电材料等领域体现出重要的研究价值. 因此, 本综述围绕单环和共价键连接的多环纳米环的合成方法进行介绍, 重点介绍卟啉单环纳米环、“8”字型纳米环、纳米格和更复杂的碳纳米笼的合成方法.

2 卟啉类单环纳米环

卟啉类衍生物作为一种天然存在的大环有机物, 广泛地存在于自然界的生命体中, 对生命活动起着重要的作用, 被称为“生命的染料”. 卟啉基化合物作为大环有机物家庭中的一员, 有着独特的结构、优越的物理、化学及光学特征, 在主客体化学^[22-24]、催化化学^[25]、分子器件、医学、生物学、太阳能转化^[26]和分子筛^[27]等领域都有着广泛的应用前景. 目前, 以环状的卟啉为构筑单元合成单层多卟啉类纳米环的方法主要有无模板法和模板法.

2.1 无模板法

无模板法是指在合成的过程中不添加模板直接合成目标产物的方法. 无模板法大多数采用 Glaser 偶联、

Suzuki-Miyaura 偶联、Sonogashira 偶联和 Yamamoto 偶联等方法合成单层多卟啉类纳米环结构.

2.1.1 Glaser 偶联反应

Glaser 偶联反应是指端基炔烃在氧气存在下由铜催化发生的氧化偶联反应. 在 1989 年, Anderson 和 Sanders^[28]采用 Glaser 偶联反应合成了环状的卟啉多聚体. 以 **1** 为原料, 氯化亚铜($n_{\text{CuCl}}/n_1=120$)为催化剂, 在 5×10^{-4} mol/L 的吡啶溶液中室温搅拌 24 h, 用稀酸对该反应液进行后处理, 最后分别以 47%, 20% 的产率得到了环状三聚体 **2**, 四聚体 **3** 和少量五聚体 **4**(图 1).

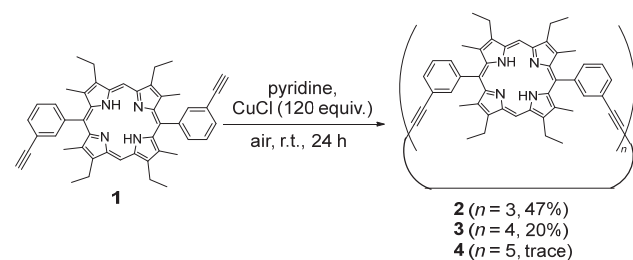


图 1 卟啉单体通过 Glaser 偶联制备卟啉多聚体
Figure 1 Synthesis of porphyrin multimers via Glaser coupling from porphyrin monomers

2.1.2 Suzuki-Miyaura 偶联反应

Suzuki-Miyaura 偶联反应是指硼酸酯与氯、溴、碘代芳烃在零价钯配合物催化下发生的交叉偶联反应. 与 Glaser 偶联反应相比, Glaser 偶联仅限于炔基之间的取代, 相邻发色团之间的分子内激子相互作用较小; 而 Suzuki-Miyaura 偶联反应可以在两个卟啉的 *meso* 位直接连接, 通过 *meso-meso* 键直接连接的方式, 缩短了两个卟啉中心之间的距离(*ca.* 0.84 nm), 提高了激子相互作用, 进而加速了能量和电子的转移^[29-31].

2008 年 Aratani 和 Osuka 等^[32]采用 Suzuki-Miyaura 偶联反应制备了 *meso-meso* 直接连接的环状卟啉八聚体 **9**. 在这项工作中他们首先以化合物 **5** 与 **6** 作为底物, 经由通过 Pd 催化的 Suzuki 反应以 20% 的产率得到化合物 **7**; 然后化合物 **7** 采用 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)进行溴化得到了二溴卟啉三聚体 **8**; 最后 **8** 与化合物 **6** 通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应合成了环状卟啉八聚体 **9**(产率 8%)(图 2). 化合物 **9** 的 X-ray 表征结果显示纳米环的空腔大小为 1.67 nm, 表明在内部空腔可以捕获客体分子; 在 CHCl_3 与 9,10-二吡啶基蒽中进行 1:1 的缔合, 其缔合常数为 8.5×10^6 L/mol.

2010 年 Shinokubo, Aratani 和 Osawa 等^[33]在 2008 年的工作基础上, 通过 Suzuki-Miyaura 反应在两个卟啉的 *meso* 位用联噻吩进行连接形成了新的环状卟啉. 低聚噻吩在场效应晶体管、电导体和非线性光学器件等领域有着广泛的应用, 而且它的高导电性使得这种拓扑结构的卟啉成为分子导线的候选材料^[34-35]. 在这项工

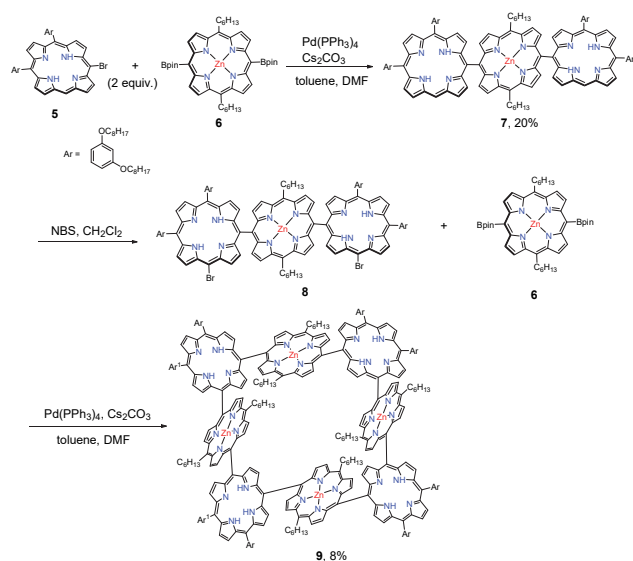


图2 通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应制备了 *meso-meso* 连接的环状卟啉八聚体

Figure 2 *Meso-meso*-linked cyclic porphyrin octamer was synthesized via Suzuki-Miyaura coupling reaction

作中他们以 5,10-二芳基-15,20-二溴卟啉与 5,5'-二硼基-2,2'-联噻吩为底物, 通过 Suzuki-Miyaura 偶联一锅法制备了二联噻吩桥连的环状卟啉 12~14. 利用凝胶渗透色谱法(GPC)和硅胶色谱法分离后, 分别以 4.8%, 3.2% 和 3.3% 的产率得到联噻吩桥连的环状卟啉三聚体 12, 四聚体 13 和五聚体 14 (图 3). 2011 年该课题组^[36]采用同样的方法合成了 2,5-噻吩桥连的环状卟啉二聚体 15, 三聚体 16 和四聚体 17 (图 4). 这项工作是在两个卟啉的 β 位用噻吩进行连接, 这种连接的方式可以让它具有刚性的构象的同时又保证了大量电子的相互作用, 增强了双光子吸收(TPA)特性. 总的来说, 由于噻吩键的有效电子离域作用, 拓扑结构在引入噻吩后都表现出了较大的双光子吸收截面值.

Osawa 团队所报道的基本是以 *meso-meso*, 或 $\beta-\beta$ 位直接连接的环状拓扑卟啉结构, 而在 2011 年 Aratani, Shinokubo 和 Osuka 等^[37]采用 Suzuki-Miyaura 偶联反应制备了 *meso- β* 位直接连接的环状卟啉结构. 在这项工作中他们以二硼化镍(II)卟啉 18 和二溴卟啉 19 为底物, 通过 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应以 16% 的产率得到 *meso- β* 位直接连接的环状卟啉四聚体 Ni_2F_2 , 同时以 0.7% 产率的得到六聚体 Ni_3F_3 , 用 H_2SO_4 脱金属可以得到游离的卟啉 (图 5).

2.1.3 Sonogashira 偶联反应

Sonogashira 偶联反应是指 Pd/Cu 催化的芳卤或烯基卤代物和端基炔进行偶联的反应. 在 2010 年, Anderson 和他的团队^[38]通过 Sonogashira 偶联反应合成的环状卟啉三聚体 25 对富勒烯具有高亲和力, 在这项工作中他们首先以卟啉 20 和化合物 21 通过 Suzuki 反应以 60% 的产率得到了线性化合物 22, 然后去保护得到三聚

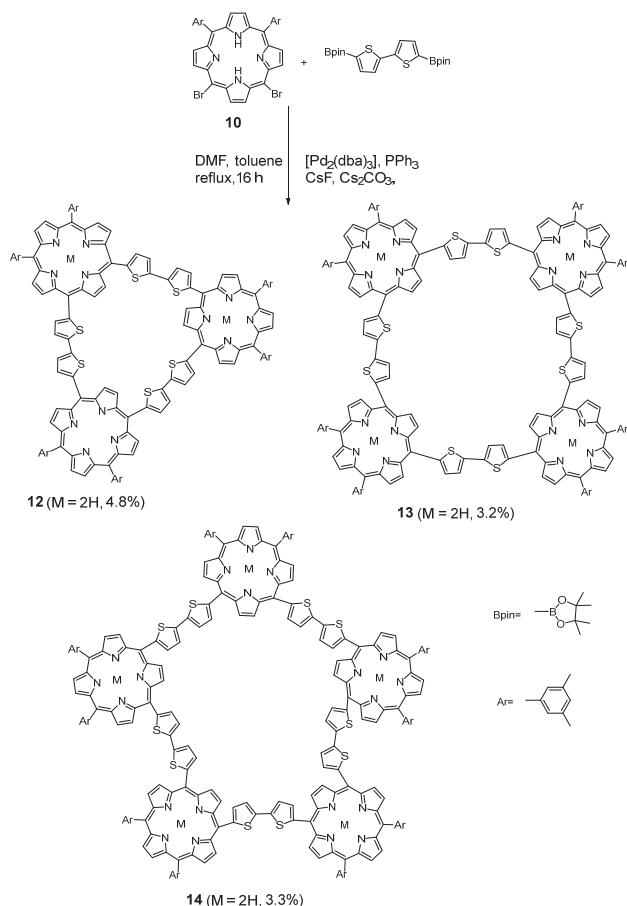


图3 在两个卟啉的 *meso* 位用二联噻吩桥连的环状卟啉的合成
Figure 3 Synthesis of cyclic porphyrin connected by thiophene bridges at the *meso* position of two porphyrins

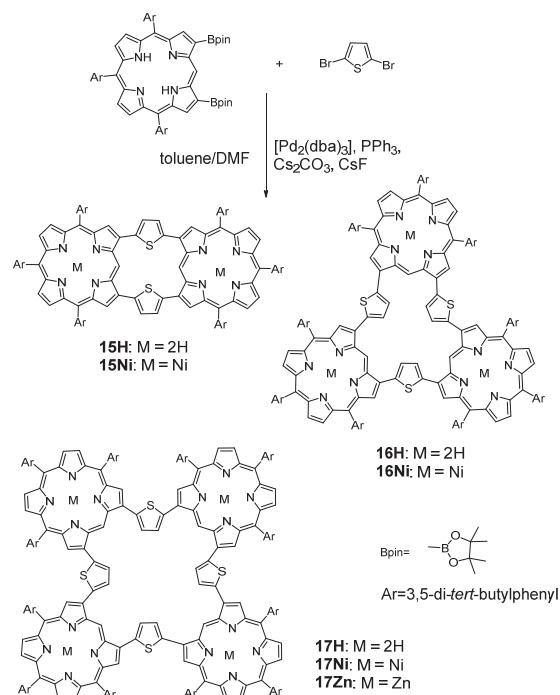
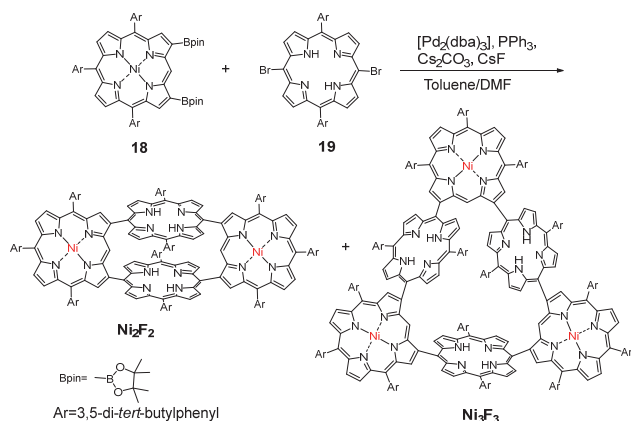


图4 在两个卟啉的 β 位用噻吩桥连的环状卟啉的合成
Figure 4 Synthesis of cyclic porphyrin connected by thiophene bridges at the β position of two porphyrins

图5 *meso-β* 位直接连接的环状卟啉合成Figure 5 *meso-β* directly linked cyclic porphyrin was synthesized

体 **23**, 最后 3,4-二碘苯二甲亚胺与烷基末端线性卟啉三聚体 **23** 通过 Sonogashira 偶联反应以 28% 的产率得到了环状卟啉三聚体 **25** (图 6). 同时他们还对分子与 C_{60} 复合物的结构进行了理论计算, 结果表明从富勒烯的质心到三个卟啉的质心的距离是 0.642、0.644 和 0.648 nm. 而剑桥结构数据库的搜索结果显示 C_{60} 质心对卟啉质心参数的平均值为 0.628 nm, 表明该化合物对富勒烯具有高亲和力, 通过紫外-可见滴定测试发现在甲苯中, 它与 C_{60} 和 C_{70} 形成 1:1 的络合物, 缔合常数分别为 2×10^6 和 2×10^8 L/mol.

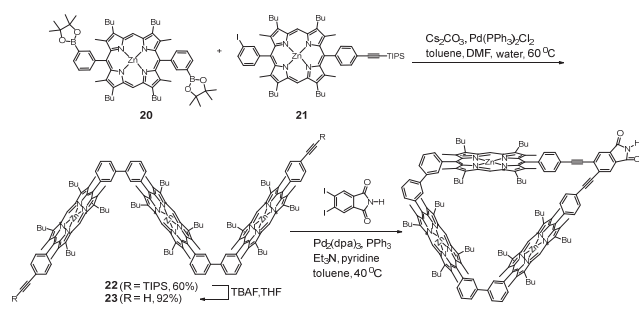


图6 通过 Sonogashira 偶联反应制备环状卟啉三聚体

Figure 6 Cyclic porphyrin trimers was synthesized via Sonogashira coupling reaction

2021 年张跃兴、李仁杰和彭天右等^[39]报道了通过 Sonogashira 偶联反应合成了一种新型的二维乙炔基连接的锌/钴卟啉共轭聚合物(ZnCoP-F), 其中 Co 卟啉 (CoP-F) 桥联单元含有两个全氟苯基 (图 7).

2.1.4 Yamamoto 偶联

Yamamoto 偶联是指在过渡金属试剂的存在下二卤代芳烃与多卤代芳烃通过去卤化反应而进行的偶联反应. 2020 年吴继善团队^[40]通过 Yamamoto 偶联反应合成了一种新型的完全共轭的拓扑大环. 他们先以化合物 **25** 和 **26** 通过 Pd 催化的 Suzuki 反应以 35% 的产率得到了化合物 **37**, 然后化合物 **27** 通过 Ni(COD)₂ 催化的 Yamamoto 偶联, 再用 2,3-二氯-5,6-二氰对苯醌(DDQ)

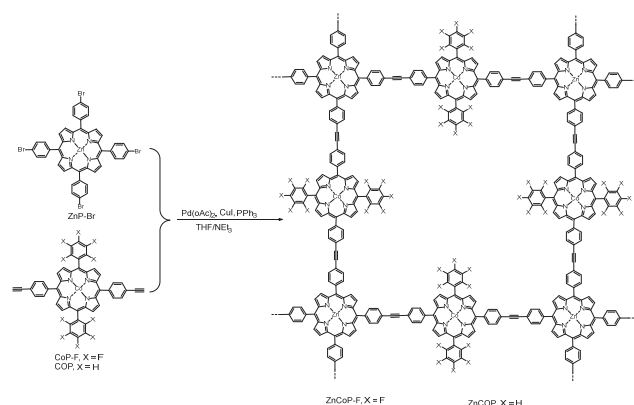


图7 通过 Sonogashira 偶联反应制备乙炔基连接的锌/钴卟啉

Figure 7 Ethynyl-linked Zn/Co porphyrin was synthesized via Sonogashira coupling reaction

进行还原芳构化, 最终分别以总产率为 15% 和 4% 得到了这种新型的完全共轭的基于卟啉的大环二聚体 **28MC** 和三聚体 **29MC** (图 8). 这些大环同时含有芳香卟啉和醌型联噻吩单元并且它们在中性形式下表现出局部芳香性和扭曲构象, 而在双阳离子形式下则表现出整体芳香性和相对平面的构象. 纳米环 **28MC** 和 **29MC** 的 HOMO/LUMO 能级分别为 5.05/3.53 eV 和 5.02/3.67 eV, 电化学能隙(E_g^{EC})分别为 1.52 和 1.35 eV.

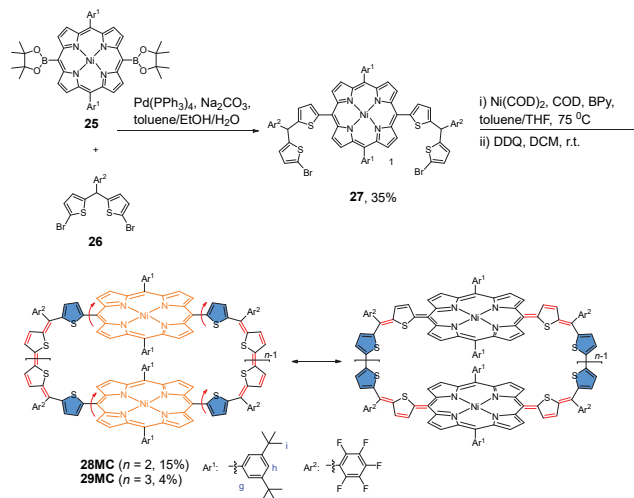


图8 通过 Yamamoto 偶联反应制备环状卟啉拓扑大环

Figure 8 Cyclic porphyrin topological macrocycles were synthesized via Yamamoto coupling reaction

2.2 模板法制备

2.2.1 经典模板法

无模板法虽然比较方便有效, 但是却不适合环张力过大的具有径向对齐的 π 轨道的带状共轭大环的合成^[41-42]. 然而, 通过引入不同类型的模板可以对这些共轭大环进行导向的合成, 模板通过非共价键与分子连接, 有助于底物采用缠绕的方式预先组织其构象. 模板的使用可以减少环化过程的熵和焓, 帮助底物获得有利于环化的构象, 此外, 还发现了一种将线性低聚物锁定

到封闭纳米环的弯曲几何形状中的方法,从而可以将构象的影响与拓扑的影响分开研究^[43a].自从 Sauvage 在 1983 年发现金属阳离子可以诱导索烃的形成以来,分子的拓扑设计一直是模板导向合成的一个重要研究领域^[43b].

在 1990 年, Sanders 课题组^[44]报道了利用模板法进行环状卟啉低聚体结构的定向合成.他们分别采用了 2,4,6-三(吡啶-4-基)-1,3,5-三嗪和 4,4'-联吡啶为模板和化合物 **30** 为反应底物,以 50% 和 70% 的产率分别得到了环状卟啉二聚体 **31** 和三聚体 **32**(图 9).

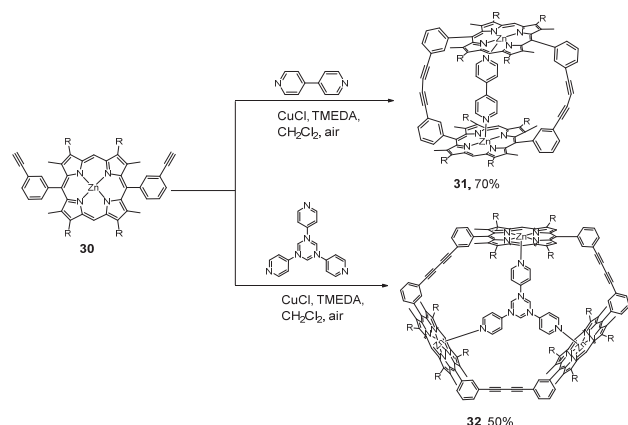


图 9 以联吡啶和三嗪为模板制备环状卟啉拓扑结构

Figure 9 Bipyridine and triazine were used as templates to synthesize cyclic porphyrin topologies

此后,通过引入模板导向合成不同类型的卟啉纳米环的合成方法引起了人们广泛的关注.在 2008 年,Anderson 等^[45]报道了卟啉二聚体 **33** 在 T6 模板的作用下通过采用钯/铜作为催化剂,碘和空气作为氧化剂在 60 °C 进行氧化偶联,然后在 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)的存在下移除模板 T6,最后分别以 44% 和 33% 的产率得到了侧链带有正丁基和辛氧基的环状卟

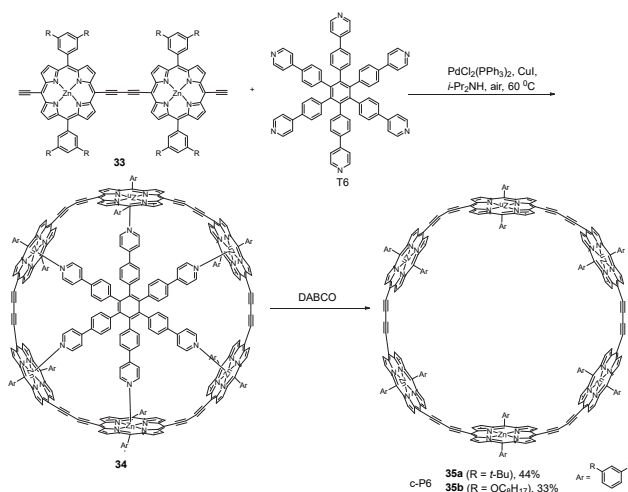


图 10 线性卟啉二聚体以 T6 为模板制备环状卟啉六聚体

Figure 10 Cyclic porphyrin hexamer was synthesized from linear porphyrin dimer under T6 template

啉六聚体 **35a** 和 **35b**(图 10). 纳米环 **34** 显示出尖锐的吸收带,其最大吸收值在 772、809 和 850 nm 处,纳米环 **35a** 的荧光量子产率 Φ_f 为 0.2%, 荧光寿命 $\tau_f=460$ ps, 辐射速率常数 $k_f=4.3 \times 10^6$ s⁻¹.

2008 年 Anderson 等^[45]以 Pd/Cu 为助催化剂系统,碘作为氧化剂,60 °C 下,卟啉单体和 T6 模板为底物仅以 5% 的产率得到卟啉六聚体.而在 2011 年, Beljonne 和 Anderson 团队^[46]以钯/铜为催化剂,1,4-苯醌为氧化剂,在 20 °C 下通过卟啉单体 **36** 在 T6 模板的导向作用下合成了环状卟啉六聚体 **35a**(图 11),产率与 2008 年相比提高了 16%,达到了 21%. 可能是卟啉单体中的锌(Zn)在低温下更利于与模板之间的相互作用从而提高了卟啉六聚体的产率^[47]. 通过方波循环伏安法测得纳米环 **35a** 的 HOMO-LUMO 能隙为 1.62 V; 荧光量子产率 Φ_f 为 0.43%; 荧光衰减时间为 250 ps; 辐射速率常数 $k_f=4.8 \times 10^6$ s⁻¹; 其空腔大小为 2.4 nm.

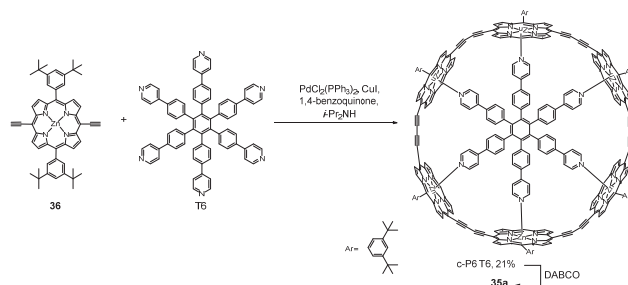


图 11 卟啉单体在 T6 模板下制备环状卟啉六聚体

Figure 11 Cyclic porphyrin hexamer was synthesized from porphyrin monomer under T6 template

在 2016 年, Anderson 团队^[48]在含 Zn/Cu/Zn 的线性卟啉三聚体 **37** 在 T6 模板的导向作用下通过 Glaser 氧化偶联反应,以 2% 的产率得到了含有两个铜中心的环状卟啉六聚体 c-P6Cu2(图 12). 这种在环周围特定位置合成具有不同金属组合的纳米环的方法,为控制超分子系

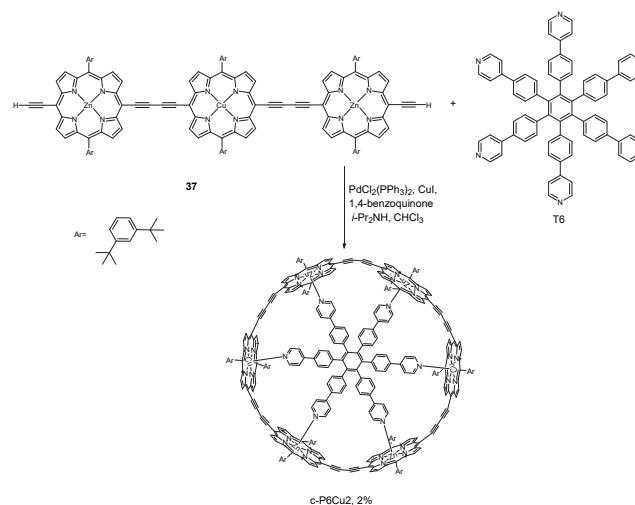


图 12 线性卟啉三聚体在 T6 模板下制备环状卟啉六聚体 c-P6Cu2

Figure 12 Cyclic porphyrin hexamer c-P6Cu2 was synthesized from linear porphyrin trimer under T6 template

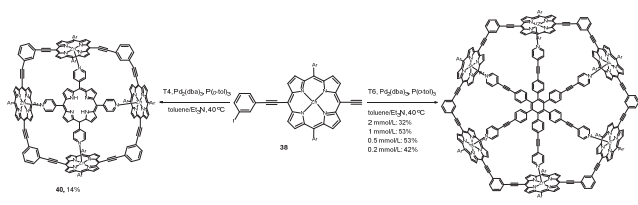


图 15 卟啉单体在 T4, T6 模板下制备环状卟啉拓扑结构

Figure 15 Cyclic porphyrin topologies were synthesized from porphyrin monomer under T4 and T6 templates, respectively

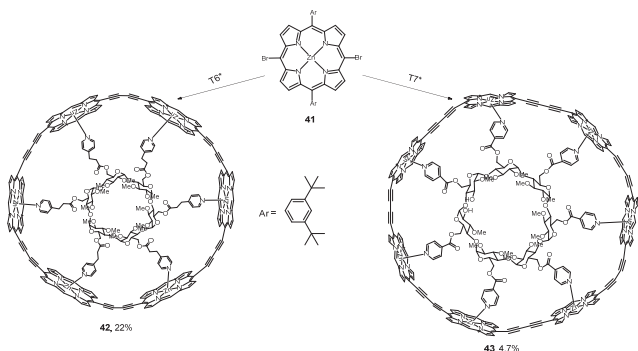


图 16 卟啉单体在环糊精模板下制备环状卟啉拓扑结构

Figure 16 Cyclic porphyrin topologies were synthesized from porphyrin monomer under cyclodextrin templates

在 2016 年 Anderson 等^[54]通过卟啉单体 P1 分别在二茂铁基模板 T5Fc 和心环烯模板 T5cor 的作用下通过钯催化的氧化偶联反应以 4.0% 和 6.1% 的产率得到卟啉五聚体纳米环 44 和 45 (c-P5•T5cor 和 c-P5•T5Fc), 加入过量的吡啶可定量地将两个模板从其络合物中置换出来, 进而得到不含模板的纳米环(图 17)。这种具有五个卟啉纳米环的化合物表现出结构化的吸收光谱, 其荧光延伸到 1200 nm, 反映了强的 π 共轭和赫尔茨贝格-泰勒振动耦合, 其中纳米环 44 和 45 的荧光量子产率 Φ_f 分别为 0.43% 和 0.89%; 荧光衰减时间分别为 0.37 和 0.42 ns; 辐射速率常数 k_f 分别为 0.016 和 0.021 ns⁻¹。

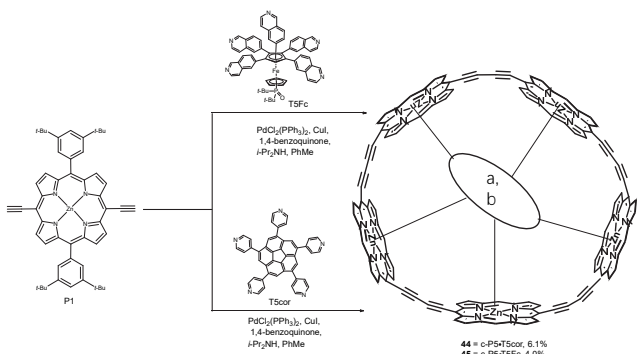


图 17 卟啉单体以二茂铁基和心环烯模板制备环状卟啉拓扑结构

Figure 17 Cyclic porphyrin topologies were synthesized from porphyrin monomer using ferrocene-based and cardiocyclene templates

2.2.2 游标模板法

在经典模板反应中, 反应物和模板的反应位点是对应的并且通过非共价键连接在一起, 从而可以得到所需

的构象并对目标大环实现导向性合成^[55]。但是由于无法找到合适的模板, 所以这种经典模板法难以合成较大的纳米环。而游标模板法利用模板和反应物结合位点的数量之间的不同来指导形成足够大的纳米环, 通过结合几个模板单元合成产物且结合位点数量是模板和起始材料中的结合位点数量的最小公倍数^[56]。

2011 年, Anderson 课题组^[56]通过游标模板法合成了卟啉纳米环 c-P12。在这项研究中他们首先以线性卟啉四聚体 46 与六吡啶模板 T6 为底物, 在钯催化的作用下, 通过氧化偶联反应以 39% 的分离收率得到了八字形配合物 c-P12•(T6)₂, 然后在过量的吡啶的存在下得到无模板的环状卟啉十二聚体 c-P12(图 18)。同时, 他们也采用经典模板法合成该结构, 卟啉四聚体 I-P4 与十二烷基吡啶模板 T12 在钯催化的氧化偶联反应作用下, 以 35% 的分离产率得到了 c-P12(图 19)。与游标模板法相比, 采用经典模板法的合成过程繁琐且产物的纯化难度高, 产率低。在 2014 年, Thompson 和 Anderson 课题组^[57]对 c-P12 的合成、晶体结构、模板结合行为和游标模板法的机理进行了研究, 这个工作中报道的 c-P12•(T6)₂ 的晶体结构是当时能用单晶 X 射线分析表征的最大的卟啉齐聚物。

2012 年 Anderson 团队^[58]利用两种不同模板设计了合成 24-卟啉环 c-P24 的两条路线。路线一是以六吡啶模板 T6 与线性卟啉八聚体 I-P8 为原料, 在 Pd/Cu 催化下通过氧化偶联反应得到 24-卟啉环 c-P24。路线二是以八吡啶模板 T8 与线性卟啉六聚体 I-P6 为原料, 同样通过 Pd/Cu 催化的偶联反应得到目标产物。在吡啶存在下, 通过尺寸排阻色谱法除去模板, 最终以 25% 的高产率合成了直径为 10 nm 的共轭卟啉纳米环 c-P24(图 20)。

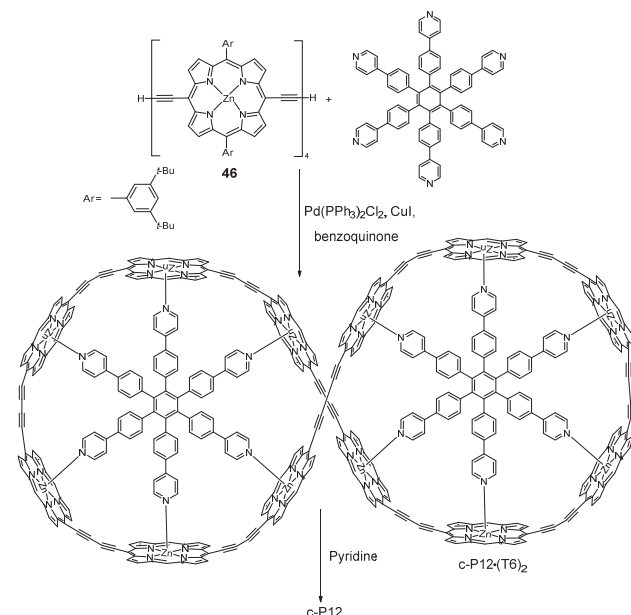


图 18 游标模板法合成 12-卟啉纳米环

Figure 18 Synthesis of a 12-porphyrin nano-ring by vernier templating

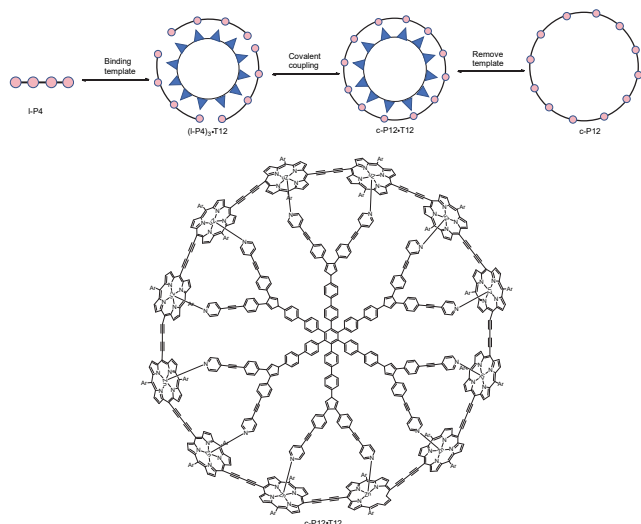


图 19 经典模板法合成 12-卟啉纳米环

Figure 19 Synthesis of a 12-porphyrin nano-ring by classic template

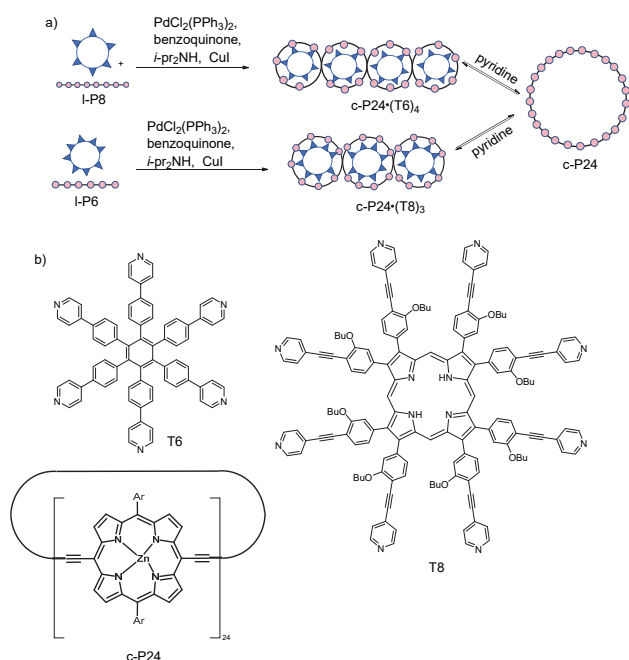


图 20 分别以 T6 和 T8 为模板制备卟啉纳米 24-卟啉纳米环

Figure 20 Synthesis of a 24-porphyrin nano-ring under T4, T6 templates, respectively

2015 年 Anderson 课题组^[59]在对称性为 D_{6h} 的 T6 模板下, 以线性卟啉二聚体 **47** 为原料经过偶联反应得到了环状六聚体 P6. 然后将 T6 模板的两个相邻的吡啶结合位点删除后得到 T4 模板, 在该模板的作用下以线性卟啉二聚体 **47** 反应分别以 14% ($R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$) 和 29% ($R = t\text{-Bu}$) 的产率合成了环状八聚体 **48**. 最后他们又将 T6 模板的其中一个吡啶结合位点删除后得到了 T5 模板, 在该模板的作用下分别以 20% ($R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$) 和 18% ($R = t\text{-Bu}$) 的产率得到环状十聚体 **49** (图 21). 这种令人惊讶的选择性转换可以通过 2 : 1 履带复合体的形成来解释, 核磁共振交换光谱 (EXSY) 实验结果表明, 这

些复合物表现出相互关联的运动, 且两个模板轮的旋转与纳米环轨迹的旋转是耦合的.

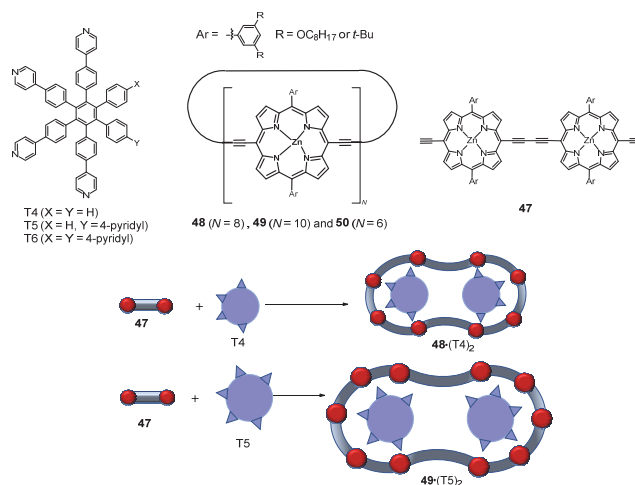


图 21 分别以 T4 和 T5 为模板制备环状卟啉拓扑结构

Figure 21 Cyclic porphyrin topologies were synthesized under T4 and T5 templates, respectively

但是直到 2015 年, Beton 和 Anderson 等^[60]才通过游标模板法合成了不同尺寸的卟啉纳米环. 在合成过程中, 他们分别以 T6 和 T8 为模板, 在钯催化的氧化偶联下分别进行了合成. 反应结果表明, 虽然在两种模板的存在下都得到了化合物 c-P10, c-P20, c-P30, c-P40 和 c-P50. 但是以 T6 为模板时, 化合物 c-P30 为主产物, 产率为 34%, 以 T8 为模板时, 化合物 c-P40 为主产物, 产率为 36% (图 22). 其中, c-P50 是当时报道的最大的单分散共轭碳环拓扑结构, 具有 750 个 C—C 键, 直径为 21 nm. 本征粘度表明, 这些大的环状卟啉低聚物在溶液中表现出几乎理想的柔性. 在超高真空和溶液相条件下, 化合物 c-P30、c-P40 和 c-P50 的 STM 图像中均观察到了超分子嵌套, 即其中一个纳米分子折叠在另一个圆形纳米孔中.

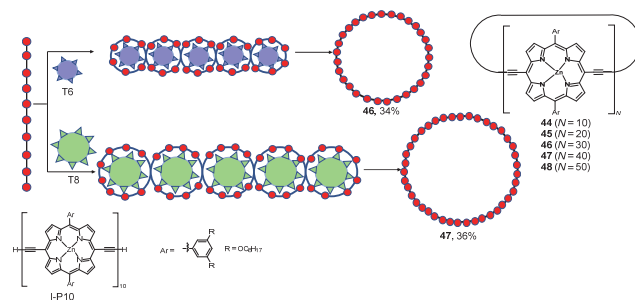


图 22 分别以 T6 和 T8 为模板制备不同尺寸的环状卟啉结构

Figure 22 Cyclic porphyrin structures of different sizes were synthesized using T6 and T8 as templates, respectively

3 “8” 字型纳米环

$[n]$ 环对苯撑 ($[n]$ CPPs) 由于可作为碳纳米管 (CNT) 的纳米片段从而引起了极大的关注^[3-6]. CPPs 因有着尺

寸依赖和可调的光电特性^[61-63],使其成为可用于光电应用的新型碳量子点^[64].此外, CPPs 还具有独特的纳米空穴,可用于超分子组装或作为新型石墨材料和多孔有机骨架的组分^[65-66].基于以上这些特点, CPPs 已经成为备受欢迎的非天然合成目标.与单层的纳米环相比,这种“8”字型纳米环作为加长的碳纳米管片段、新型光电材料和可容纳多种客体的受体更具有重要意义.

目前对于“8”字型纳米环在两个环之间连接基团主要是平面型的稠环芳烃及其衍生物, C—C 键和非平面型的分子(图 23), 这些基团增强了张力纳米环的形状持久性.

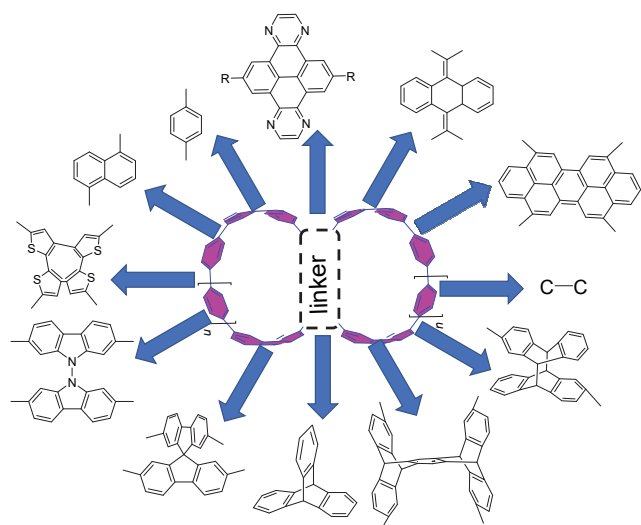


图 23 各种基团连接的“8”字型纳米环

Figure 23 Figure-of-eight nanohoop connected by various groups

3.1 平面型的稠环芳烃及其衍生物连接的“8”字型纳米环

在 2012 年, Jasti 课题组^[67]报道了芳烃桥联的环对苯撑二聚体的合成. 在这项研究工作中他们首先是以溴代大环 **50** 为功能化底物分别和 1,4-苯二硼酸双(频那醇)酯, 1,5-萘二硼酸双(频那醇)酯通过 Pd 催化 Suzuki 偶联反应, 以 66% 和 49% 的产率得到了化合物 **53** 和 **54**. 然后将 **53** 和 **54** 在 -78°C 下与萘钠进行还原芳构化, 最终分别以 75% 和 48% 的产率得到苯和萘桥接的二聚纳米环 **55** 和 **56**(图 24). 与 [8]CPP 和其他 CPP 相似, 纳米环 **55** 和 **56** 都在 340 nm 处表现出最大吸收, 与 [8]CPP 相比纳米环 **56** 的消光系数 ϵ 为 $0.87 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 略小于 [8]CPP 的消光系数 ($\epsilon = 1.0 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). 而二聚体纳米环的消光系数增加到 $1.7 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其中荧光量子产率 ϕ_f 分别 0.18 和 0.15, 循环伏安分析的结果表明半波氧化电位分别为 0.64 和 0.68 V (vs. Fc/Fc^+), 大于 [8]CPP 的半波氧化电位 (0.59 V).

与 Jasti 课题组不同的是, 孙哲课题组^[68]在 2021 年分别报道了采用刚性芳香族和蒽醌二甲烷(AQD)连接的 CPP 二聚体纳米环. 刚性分子骨架的稠合多环芳香骨

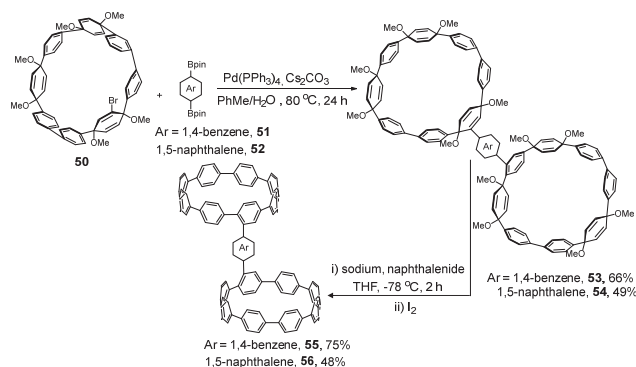


图 24 苯和萘桥连的 CPP 二聚体的合成

Figure 24 Synthesis of CPP dimers linked via benzene and naphthalene

架作为连接体可以抑制 CPP 与连接基团之间键的旋转, 他们通过环缩合反应高效地合成了三种含刚性芳香族连接的 CPP 二聚体纳米环. 在这项研究工作中, 二硼基苯并噻二唑和化合物 **57** 进行 Pd 催化的 Suzuki 偶联反应, 然后再和化合物 **58** 采用相同的条件反应以 37% 的产率得到了化合物 **59**. 在干燥的四氢呋喃中用 LiAlH_4 处理化合物 **59**, 以 67% 的产率得到化合物 **60**. 值得注意这是第一次采用 LiAlH_4 进行 CPP 的芳构化反应. 化合物 **60** 与化合物 **61** 在 CHCl_3 , CH_3COOH , 60°C 的条件下进行环缩合反应, 最终以 74% 的产率得到了目标产物 CPP 二聚体 **62a**(图 25). 然而, 化合物 **62a** 由于其大而硬的结构而表现出较差的溶解性. 于是采用增溶取代基三异丙基硅乙炔基和三己基硅乙炔基, 以相同的条件反应分别以 90% 和 66% 的产率得到了溶解度较高的 CPP 二聚体 **62b** 和 **62c**. 这些双层纳米环具有给体-受体-给体 (D-A-D) 结构, 其中纳米环 **62c** 在二氯甲烷溶液中最大波长为 616 nm, 斯托克位移达 276 nm, 量子产率高达 80%, **62c** 是目前仅有的最大发射超过 600 nm 且具有高量子产率的碳纳米环分子. 将该纳米环与 C_{60} 进行 1:2 的络合, 通过 UV/Vis 滴定实验, 结果表明其结合常数为 $K_1 = (4.15 \pm 0.58) \times 10^5 \text{ L/mol}$, $K_2 = (3.63 \pm 0.44) \times 10^3 \text{ L/mol}$.

在前期合成具有双层的纳米环的基础上, 孙哲课题组^[69]又将 AQD 与碳纳米环单元进行结合, 高效且区域选择性地合成了两类具有不同双层结构的碳纳米环封端的拥挤烯烃(OCE)体系. 在这个研究工作中, 他们首先以 9,10-双(二溴亚甲基)-9,10-二氢蒽 (**63a**) 和 11,11,11',11'-四溴-10,10-二蒽醌二甲烷 (**63b**) 分别与“C”型化合物 **64** 为原料进行 Suzuki 偶联. 为了说明这个反应的区域选择性, **63a**, **63b** 的四个反应位点都被标上了数字. 原则上有 3 种类型的产物, 其中偶联发生在 1/2, 3/4 位置产生 I 型产物; 1/3, 2/4 位置偶联产生 II 型产物; 1/4, 2/3 位置偶联产生高度扭曲的 III 型产物. 结果表明, 该反应在 1/2, 3/4 位置进行区域选择性反应, 分别以 47% 和 60% 的产率得到 I 型大环中间体 **65a** 和 **65b**, 然后经过还原芳构化反应分别以 27% 和 20% 的产率得到

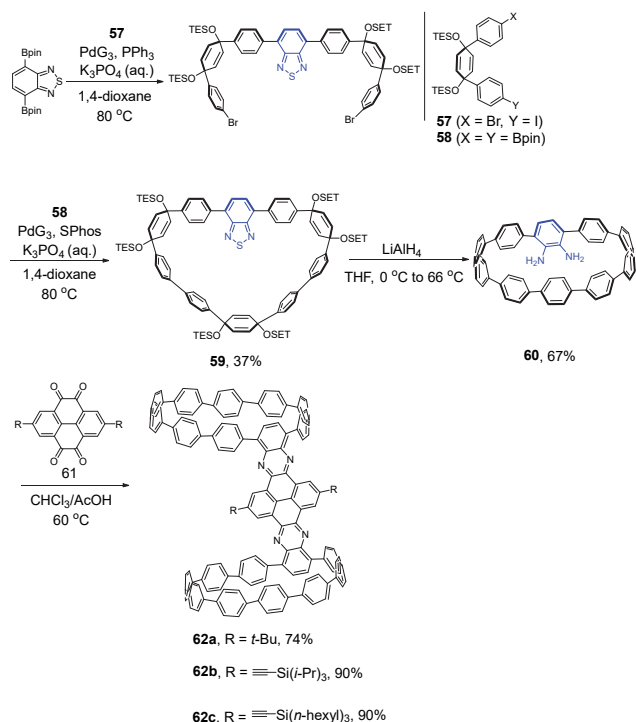


图 25 茚衍生物桥连的 CPP 二聚体的合成

Figure 25 Synthesis of CPP dimers bridged via pyrene derivatives

66a 和 66b (图 26). 造成这种结果可能是因为中心蒽醌二甲烷 AQD 单元的空间位阻大, 所以阻止了其它两种反应途径. 为了获得 II 型和 III 型产物, 他们决定再添加一个对位连接的亚苯基来解决空间位阻问题. 先是化合物 63a 与化合物 69 通过 Pd 催化的 Suzuki 偶联反应以 54% 的产率得到化合物 70, 然后进行硼基化反应以 77% 的产率得到关键的前驱体 71, 最后通过还原芳构化以 21% 的产率得到化合物 73 (图 26). 考虑到 III 型产物结构的高度扭曲和拥挤, II 型对 I 型产物的选择性是因为形成了四个角度单位而不是三个角度单位的张力较小的纳米环. 因此, 通过两条精心设计的合成路线以区域选择性的方式得到了 I 型和 II 型拓扑结构的碳纳米环封端的 OCE 体系. 采用理论计算分别得到 66a, 66b 和 73 纳米环的应变能为 313.8、320.1 和 206.7 kJ/mol, 并对单个晶胞内的空隙率进行了分析, 结果发现 66a, 66b 和 73 的空隙率分别为 23.8%、41.6% 和 46.7%, 这表明它们在响应和能量储存材料方面具有潜在的应用价值.

在 2021 年, Juriček 课题组^[70]设计并合成了一种基于纳米环自由基(CPP-Phen)选择性地合成“8”字形结构. CPP-Phen 中 CPP 环的一个亚苯基环是被苯基单元取代的, 因此大部分自旋密度在苯基单元上, 只有一部分延伸到 CPP 片段上, 以及在苯基单元的 $a_3 \sim a_6$ 位置产生二聚化的途径是被抑制了. 这种空间效应导致通过 a_1 和 a_2 位可以进行高度选择性的二聚反应, 生成二聚产物 CPP-PP. 在这个研究工作中, 他们首先以化合物 74 与“C”型化合物 75 为底物, 通过 Pd

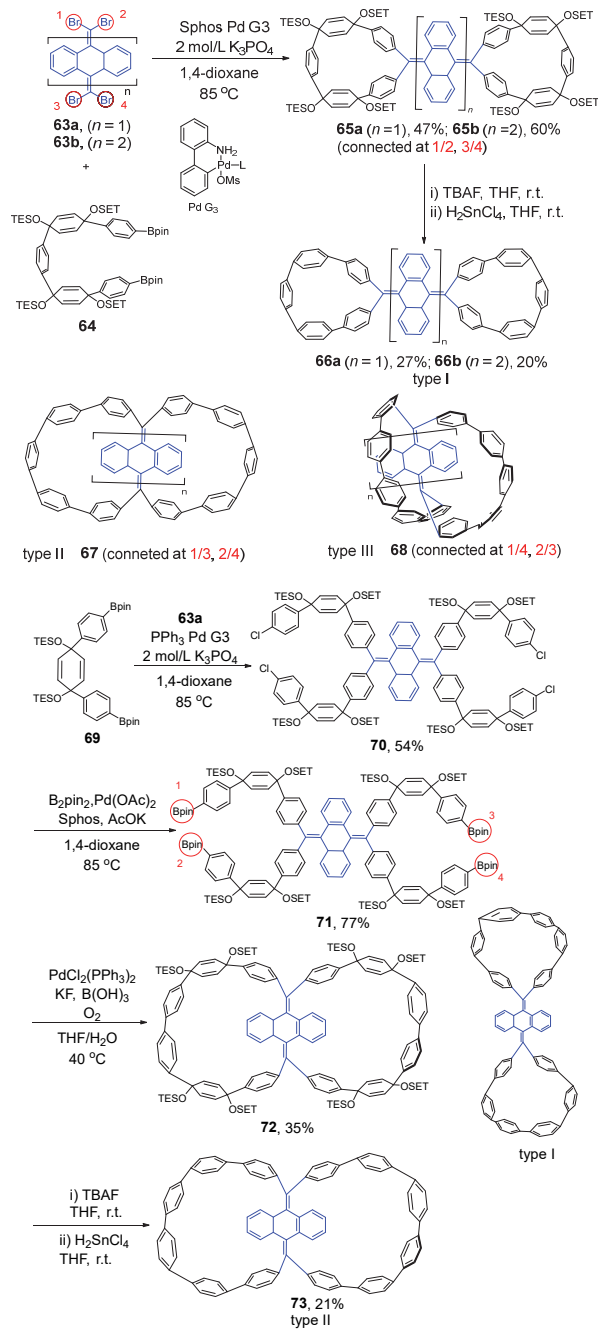


图 26 蒽醌衍生物桥连的 CPP 二聚体的合成

Figure 26 Synthesis of CPP dimers bridged via anthraquinone derivatives

催化进行 Suzuki 交叉偶联, 随后在氮气环境下用 H_2SnCl_4 进行还原芳构化, 以 15% 的产率合成了中间体纳米环 CPP-Phen 76, 最后化合物 76 经过三步反应以 34% 的总产率得到了目标化合物 CPP-PP (图 27). 它作为 CPP 结构中的一个新成员, 具有多个纳米环, 其中由 158 个 sp^2 -碳原子组成的完全 π -共轭的碳氢化合物骨架. 这种从 CPP-Phen 到 CPP-PP 新的合成策略, 与传统合成 CPP 的不同在于不需要在环化之前构建桥联模块. 单晶结构也证实了 CPP-PP 的完全 π -共轭骨架, 并且表明了

它具有两个大的圆形空腔. 然而, 却没有观察到它与富勒烯结合的证据, 这表明这些空腔是不理想的. 这是由于过苣链段两端的氢原子(H1、H2 和 H2')指向空腔内部, 可能会引起严重的空间扰动. 为了消除这种空间效应, 课题组在 2021 年设计并合成了一种新的结构修饰的双纳米环 CPP-^bPP, 将中心过苣段的海湾区域嵌入纳米环中^[71]. 这种方式连接的空腔呈椭圆形, 并且氢原子(H4 和 H4')指向环内的海湾区域, 它消除了其空间扰动, 从而激活了 CPP-^bPP 的主体功能. 合成 CPP-^bPP 主要包括自由基二聚化和 Suzuki 偶联, 与前者的 CPP-PP 的合成相比, 中心过苣桥是在形成纳米环之前构建的. 化合物 **74** 通过 Pd 催化的 Suzuki 偶联以 60% 的产率得到化合物 **77**, 然后经过三步反应最终以 63% 的产率得到中间体 **78**. 环状支架的构建是 CPP 化学中一个棘手的问题, 在筛选了几个构建单元后, 发现 U 形构建单元 **79** 非常适合化合物 **78**, 通过 Pd 催化的 Suzuki 偶联, 随后在萘钠的作用下进行还原芳构化, 最终以 31% 的产率得到 CPP-^bPP(图 27). 与 CPP-PP 相比, CPP-^bPP 中 CPP 环的不同连接方式导致二面角和空隙形状发生显著变化. CPP 环与 CPP-^bPP 的过苣桥之间的四个连接处的二面角为 66°、61°、66°和 61°, 显著小于 CPP-PP(平均 80°), 表明 CPP 环与 CPP-^bPP 中的中心过苣段之间存在更强的 π 共轭效应, CPP-^bPP 的 CPP 联苯单元的平均二面角为 41°, 大于 CPP-PP(平均 29°), 这可能是由于两个双纳米环的空隙形状存在差异. 与 CPP-PP 不同, CPP-^bPP 具有两个椭圆形空腔, 长轴和短轴分别为 1.76 和 1.17 nm. 同时在对这种新的双纳米环结合能力的研究中, 我们发现: (1) CPP-^bPP 呈现出新型的层状堆积模式, (2)空穴的形状随结晶条件的变化而变化, (3)只观察到与 C₆₀ 的 1:1 而不是 1:2 的络合物.

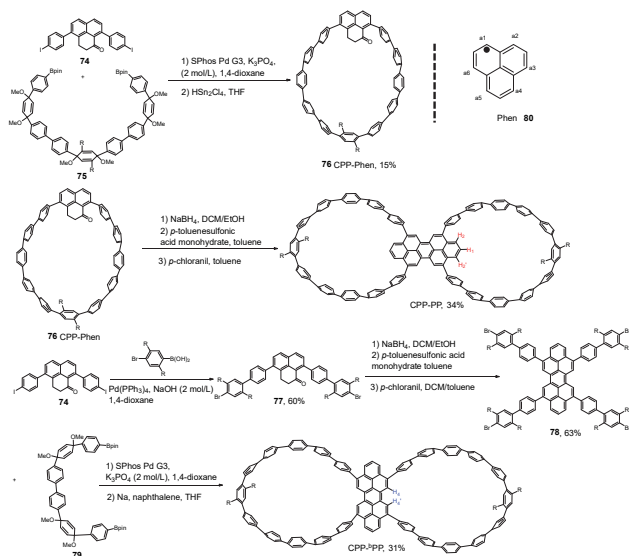


图 27 苣衍生物不同位置桥连的 CPP 二聚体的合成
Figure 27 Synthesis of CPP dimers bridging pyrene derivatives at different locations

3.2 C—C 键连接的“8”字型纳米环

在 2014 年, Itami 课题组^[72]首次进行了卤代的 CPP 与 C—C 单键连接的 CPP 二聚体的合成, 此结构在两个 CPP 之间不需要采用基团去连接. 在这项工作中, 他们首先以化合物 **81** 和 **82** 为底物经过 Pd 催化的 Suzuki 偶联得到了“C”型化合物 **82**, 以“C”型单元 **82** 和 1,4-二硼基-2-氯苯为原料, Pd(OAc)₂ 为催化剂, NaOH 为碱, 1,4-二氧六环为溶剂, 在 80 °C 条件下反应时, 发现 1,4-二硼基-2-氯苯在该反应条件下自身容易发生交叉偶联反应, 导致目标产物合成产率降低, 且分离难度大. 然后他们对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的条件进行改进, 在 PdCl₂(PPh₃)₂ 为催化剂, KOH 为碱, 四氢呋喃为溶剂的条件下进行了还原芳构化, 最后以 31% 的产率得到氯代的 CPP 大环 **85**. 然后在 Yamamoto 偶联反应下以 37% 的产率合成了 [10]CPP 二聚体 **86**(图 28).

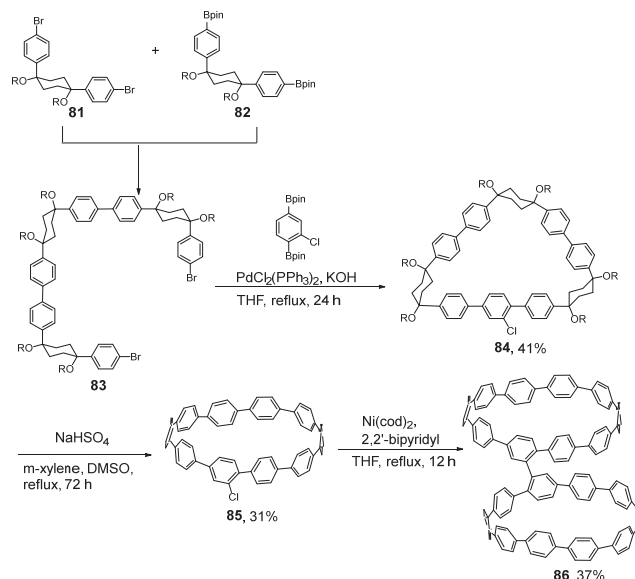


图 28 C—C 单键连接的 CPP 二聚体的合成
Figure 28 Synthesis of CPP dimers bridged via C—C single-bond

2021 年杜平武等^[73]设计并合成了全苯基的“8”字型拓扑纳米大环. 在这个研究工作中, 他们首先以频哪醇硼酸酯 **87** 和“C”型化合物 **88** 为底物通过 Pd 催化的 Suzuki 偶联合成了大环前驱体 **89**. 然后用 H₂SnCl₄ 进行还原芳构化以 15% 产率得到了双官能团化的纳米环 **90**. 其中纳米环 **90** 的两个苯基在 CH₂Cl₂ 溶液中, -78 °C 时容易被三溴化硼裂解, 生成不稳定的含羟基的中间体. 因此, 需要立即在吡啶和三氟甲磺酸酐存在下进行后续反应以产生含二氟甲磺酸盐 [10]CPP **91**, 两步反应总产率超过 55%. 然后将 [10]CPP **91** 和“C”型二硼酸盐 **92** 通过 Pd 催化的 Suzuki 偶联反应后, 在氮气环境下用 H₂SnCl₄ 还原芳构化制备目标产物, 最终以大于 80% 的产率得到了目标产物 SCPP[10](图 29). 通过该双大环进行理论计算, 结果表明该大环的张力能高达 462.71 kJ/mol. 此外, SCPP[10]可作为超分子宿主捕获两个 C₇₀

分子, 形成花生状的 1:2 主客体复合物. SCPP[10]的吸收带位于 265~470 nm 之间, 最大吸收峰位于 352 nm 处, 消光系数约为 $2.48 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 约为[10]CPP ($\epsilon = 1.2 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的两倍, 350 nm 激发下观察到强发射带. 荧光量子产率 Φ_f 为 5%, 远远低于[10]CPP ($\Phi_f = 65\%$), 这可能是因为低能发射中非辐射衰变的比例高.

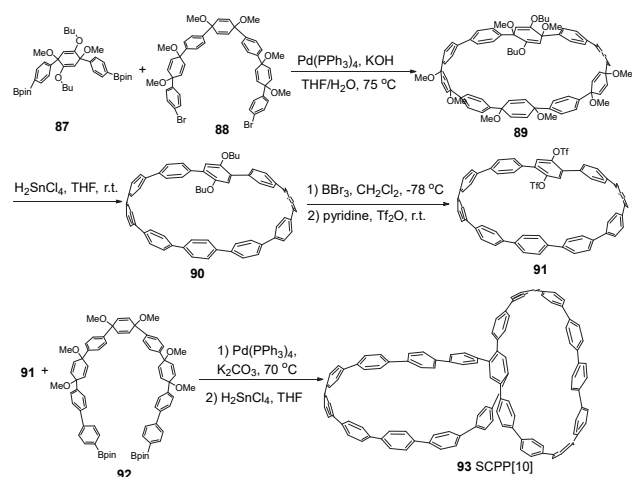


图 29 直接连接的 CPP 二聚体的合成
Figure 29 Synthesis of directly linked CPP dimers

3.3 非平面型的分子连接的“8”字型纳米环

除了用平面型分子连接, 还可以采用非平面型的 X 形分子的策略合成“8”字形刚性大环, 这种新颖的大环拓扑结构有利于最大化碳原子的 p 轨道重叠并减少内部张力; 和母体化合物相比, 这类化合物具有较高的曲率和较小的光学带隙, 还表现出分子对称性/手性、固态堆积、刺激响应荧光和构象可分离等性质^[74]. 目前这种新的分子拓扑结构主要是通过蝶烯、萼二聚体、联咪唑、螺二苄和扭曲芳烃等非平面型分子实现的. 在 2016 年, 杨笑迪和从欢课题组^[75]为了提高分子的刚性进而使其在催化化学和分子识别等领域有更多的应用, 他们将刚性的蝶烯类分子引入 CPP 内设计合成了一类新型的“8”字形刚性大环. 在合成过程中, 以 2,6-二溴萼为原料, 经过硼基化和[4+4]光化学反应, 以 54% 的产率得到化合物 95, 其中化合物 95 包含了四个频哪醇硼酸酯基团, 使其溶解性得到了大幅提高, 为后续交叉偶联构建碳骨架提供了反应位点. 然后以化合物 95 为原料, 通过 Suzuki 偶联反应以 53% 的产率得到了化合物 96. 最后通过镍催化的 Yamamoto 偶联以 95% 的产率得到了化合物 97, 最后在 -78 °C 下用萘钠进行还原芳构化以 73% 的产率得到了“8”字形刚性大环 98 (图 30). 纳米环 98 在 336 nm 处显示最大吸光度, 与 CPPs 在 336 和 340 nm 之间的 λ_{max} 一致, 单线态寿命为 2.4 ns, HOMO-LUMO 能隙为 3.41 eV, 荧光量子产率 Φ_f 为 0.59, 高于[8]CPP ($\Phi_f = 0.10$), 这表明纳米环 98 在有机光电材料和自下而

上合成碳纳米管的构件的潜在应用价值.

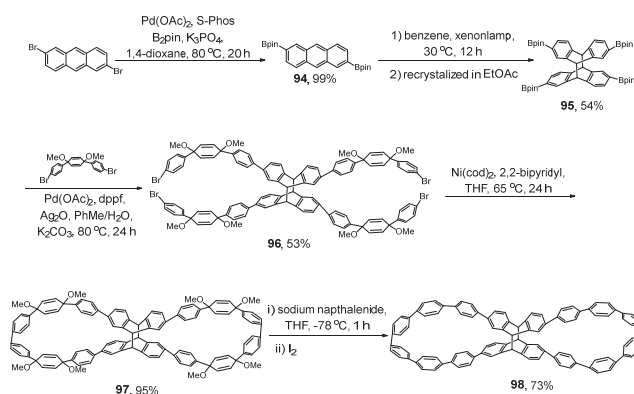


图 30 五蝶烯桥连的 CPP 二聚体的合成
Figure 30 Synthesis of CPP dimers bridged via pentapterene

2019 年从欢课题组^[76]在 2016 年的基础上通过双萼环反转扩环和 Diels-Alder 反应合成了一种五蝶烯衍生的手性双纳米环分子. 化合物 99 先在 254 nm 紫外光的照射下实现双萼环反转扩环生成了双萼大环 100, 然后大环 100 在过量 CsF 的作用下与 101 进行 Diels-Alder 环加成反应两步产率为 22% 生成化合物 102. 在室温下用过量的 CsF 对其处理后, 以 65% 的高产率生成了化合物 103. 最后在萘钠的作用下进行还原芳构化, 以 93% 产率得到了五蝶烯衍生的双纳米环 104 (图 31). 通过单晶对其结构进行了证实该纳米环兼具五蝶烯和环对苯撑结构, 每个纳米环的尺寸为 $1.4 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm}$, 同时该分子可通过非共价作用在固态下呈现砖墙型的有序堆积, 并具有长程孔道结构. 双纳米环 104 表现出较高的荧光量子产率 ($\Phi_f = 0.63$), 单线态寿命为 2.6 ns. 同时, 对其手性进行拆分后, 该纳米环的两种异构体均表现出

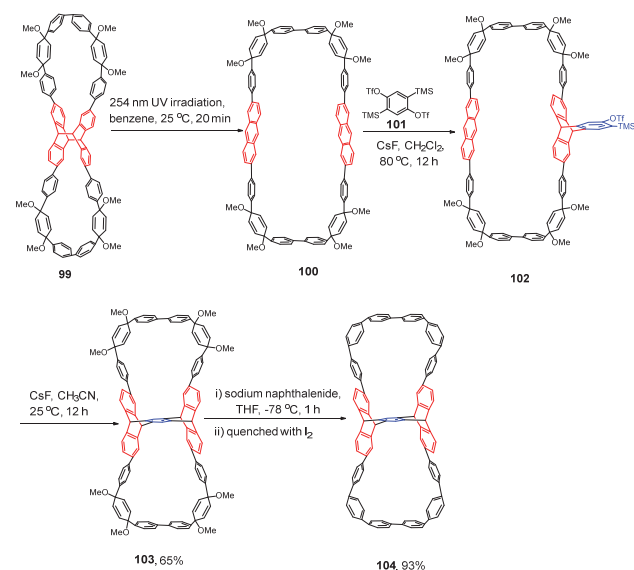


图 31 五蝶烯衍生物桥连的 CPP 二聚体的合成
Figure 31 Synthesis of CPP dimers bridged via pentapterene derivatives

强的光学活性和圆偏振发光, 在二氯甲烷溶液中, 纳米环 **104** 的两种对映体的圆偏振发光(CPL)光谱显示平均发光不对称因子 g_{lum} 为 3.4×10^{-3} , 这些结果表明该分子在多孔材料、光电材料等方面的潜在应用价值。

在 2017 年, Jasti 课题组^[77]进一步扩大了环的个数, 采用分子内连续双硼酸盐均相偶联和 H_2SnCl_4 还原芳构化的策略合成了以三蝶烯连接三个 CPP **109**. 在这项研究中他们先以六溴三蝶烯与 6 equiv. 的化合物 **105** 为底物, 通过 Pd 催化的 Suzuki 偶联反应以 69% 的产率得到化合物 **106**, 然后通过硼基化反应生成中间体六硼酸酯 **107**. 以 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂, 在室温下进行了三次分子内环合反应, 以 46% 的产率得到化合物 **108**. 最后用 H_2SnCl_4 对化合物 **108** 进行还原芳构化, 以 73% 的产率得到了以三蝶烯连接三个 CPP 的目标产物 **109**(图 32). 该纳米环的晶体结构表明它存在六边形层状堆积结构, 具有均匀的一维纳米通道阵列, 掺杂的客体体积可达 48%, 这表明该纳米螺旋桨作为客体包裹体材料和多孔分子固体具有潜在的应用前景。

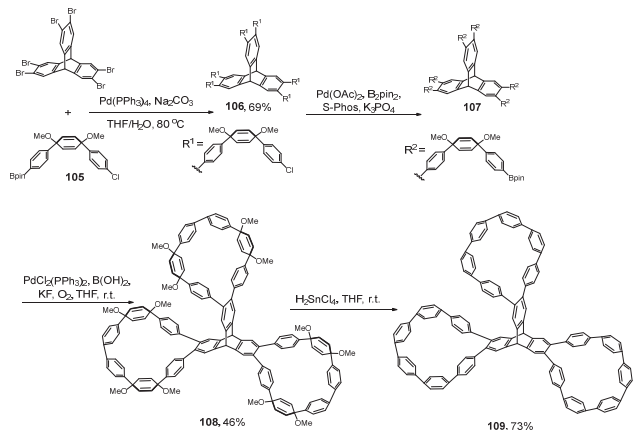


图 32 三蝶烯连接三个 CPP 类拓扑结构的合成
Figure 32 Synthesis of triptene-linked three CPP class topologies

2019 年, Casado 和 Stepien 课题组^[78]以 9,9'-联咪唑为 X 型分子合成了第一个具有双半扭曲的径向共轭 π -电子体系的基于环对苯撑的分子双组体(CPPL), 并提出曲率控制方法能够在保持纳米环系统中较大共轭长度的同时还能减少电子带隙的结论. 在合成过程中, 先以 9,9'-联咪唑四硼酸酯 **112** 和 U 形结构单元 **110** 为原料, 通过 Pd 催化的 Suzuki 反应后再进行 Yamamoto 合环, 最终以 51% 的产率得到中间体 **113**. 然后用 H_2SnCl_4 对其进行还原芳构化, 最终以 85% 的产率分离得到目标产物 CPPL **78**(图 33). 该课题组对 CPPL 进行了手性拆分, 发现其异构体不仅具有稳定的结构, 还表现出强的光学活性和圆偏振发光. 随后, 2020 年 Bachrach 课题组^[79]对这种“8”字形环共轭化合物 CPPL 的紫外-可见/圆二色光谱进行了研究分析, 结果表明具有电子给体/受体取代和手性的化合物发生了明显的分子内电荷转移, 这主要是因为 9,9'-联咪唑单元与其邻苯环之间的激子耦合所致。

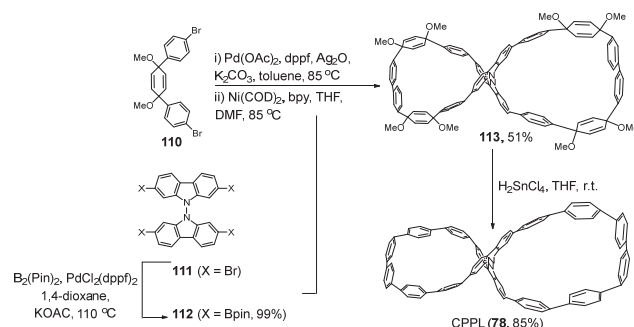


图 33 联咪唑桥连的 CPP 二聚体的合成
Figure 33 Synthesis of CPP dimers linked via bicarbazole bridges

螺二苄作为立体的 X 字交叉结构, 可以有效避免聚合物链的过度聚集和 π -共轭打断的螺共轭效应. 在 2020 年, Schaub 和 Jasti 等^[80]将 9,9'-螺二苄作为 X 型支架引入到“8”字形环共轭化合物中, 制备了一系列新型的基于螺二苄的“8”字形纳米环. 作者首先以 **114a** 与 2,2',7,7'-四溴-9,9'-螺二苄 **115** 为底物进行反应, 以 55% 的产率获得产物 **116a**. 然后, 通过对化合物 **116a** 进行去保护和还原芳构化, 以 45% 的产率制备了“8”字形纳米环 **117a**. 以 **114b** 和 **115** 为底物时使用了相同的合成方法, 结果分别以 30% 和 35% 的产率获得更大的大环 **116b** 和 **116c**, 以 39% 和 37% 的产率分别获得了“8”字形纳米环 **117b** 和 **117c**. 同时作者还以 32% 的收率制备了含有联吡啶的应变大环 **117d**, 这表明了该合成方法具有一定的适用性(图 34).

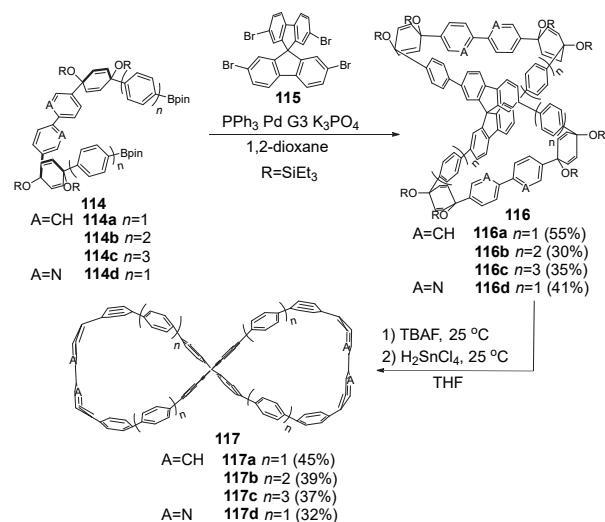


图 34 螺二苄桥连的 CPP 二聚体的合成
Figure 34 Synthesis of CPP dimers connected via spirobifluorene bridges

环对苯撑类大环分子由于其刚性较大从而限制了其在主客体方面的功能, 然而环八四噻吩(COTh)具有鞍形非平面共轭, 其中对角噻吩单元均具有灵活的转动构象. 因此, 朱军和丛欢课题组^[81]在 2022 年设计了一种新型的“8”字型拓扑大环, 该“8”字型大环兼具环对苯撑基的刚性和环八四噻吩的柔性, 使结构刚性和柔

性有效地相结合. 在这项工作中, 他们首先以 COTh 与 **118** 为底物通过 Pd 催化的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应, 以高达 85% 产率合成 **119**. 然后通过硼基化反应转化为相应的频那醇硼酸酯 **120**. 但由于化合物 **120** 在硅胶上不稳定, 不经过柱层析分离直接与 4,4'-二溴联苯发生 C—C 交叉偶联以 37% 的产率得到环化前驱体 **121**. 然后用它进行 Yamamoto 反应以 17% 的产率得到了双大环 **122**. 在 -78°C 用萘钠溶液进行还原芳构化最终以 48% 的产率得到了目标产物 **123** (图 35). 将该双环分子分别与 C_{60} 和 C_{70} 进行主客体结合, 成功得到了双环分子并得到了其单晶. 晶体结构证实主客体之间呈现 1:2 比例的结合, 并且大环空腔的尺寸形状均随着客体分子状态不同而发生自适应性改变. 这为拓展对苯撑类大环分子在超分子领域的应用提供了参考.

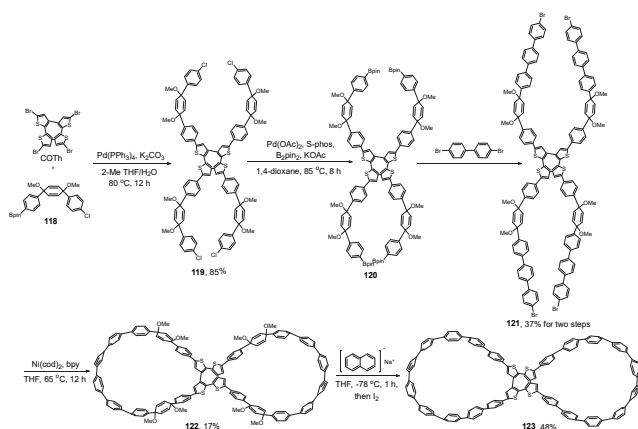


图 35 环八四噻吩桥连的 CPP 二聚体的合成

Figure 35 Synthesis of CPP dimers connected via cyclotetraphenylene bridges

4 纳米格

由于纳米环的结构具有不可拓展性限制了其构筑复杂的结构, 而纳米格是一类具有明确的边长和顶点的闭环结构, 同时其结构具有可拓展、可延伸、功能化以及易于修饰改性等优势, 可以延展形成复杂的一维、二维和三维的纳米结构, 能够灵活调控骨架结构, 为开展跨多尺度的分子设计提供了分子平台^[82]. 另外纳米格除了兼具高张力和低重组能等特性之外, 还具有无机物的光电性能和有机物的机械灵活性, 这将为多功能有机宽禁带半导体的跨尺度设计合成提供平台^[83].

纳米格这一概念来源于 1994 年 Lehn 等^[84]提出的格基金属配合物, 不过格基金属配合物需要借助金属配位键的组装, 而纳米格由纯共价键组合就可以形成, 两者的构建方式存在很大的差别. 同时纳米格及其纳米聚合物是有机电子关键的功能单元, 具备溶液加工的优势、分子机器行为、超分子与离子的识别传输功能、宽禁带的光电性质以及优异的性能稳定性^[85]. 到目前为止, 我们课题组已开发出 5 类单元格 (如图 36 所示), 包括: 梯

形格^[86]、风车格^[87]、缺角格^[85]、井字格^[88]以及菱形格^[89]. 所设计的纳米格具有非常低的重组能, 重组能是决定有机半导体电子转移速率的一个重要参数, 根据 Marcus 理论, 较低的重组能对应较高的电荷迁移率. 由于原子精准的结构便于位点之间的互连, 且具有优异的可安装性、可扩展性和可编程, 在单元格之间又可以通过共价键的连接形成具有拓扑结构的纳米格. 比如在梯形格之间用共价键连接形成了“日”字格^[90], 目前我们课题组已经合成了“日”字格、3D 格^[91]和螺二格^[92]等拓扑纳米格 (图 37). 它们在存储、OLEDs, 有机激光、柔性电子等领域有着重要的潜在应用. 本小节将主要介绍这几种拓扑纳米格.

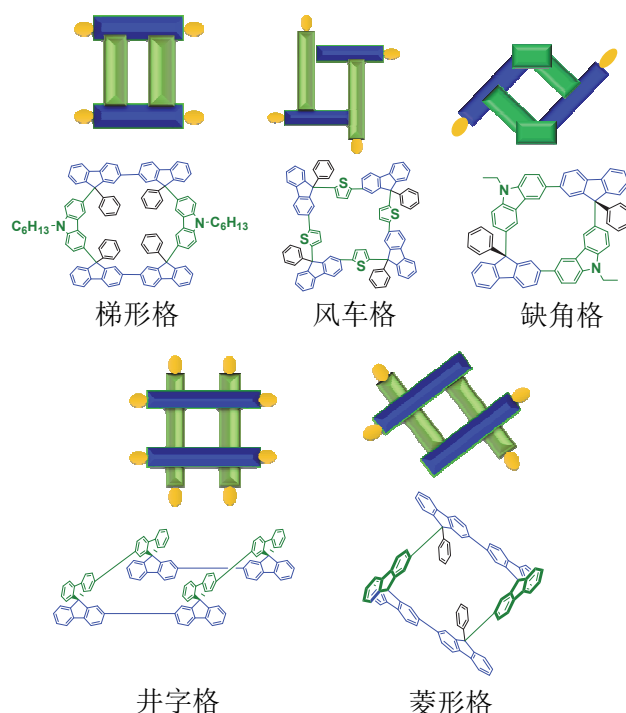


图 36 五类类型的单元纳米格

Figure 36 Five types of the nanogrids

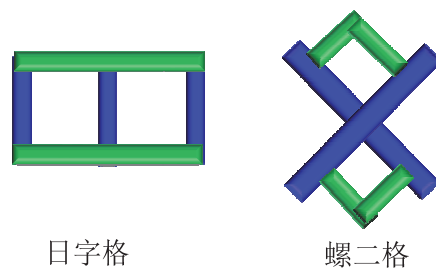


图 37 拓扑纳米格结构

Figure 37 Topological nanogrids structure

在 2014 年, 我们课题组^[90]首次采用自下而上的方法合成具有拓扑结构的纳米格“日”字格. 在这项研究工作中首先以化合物 **124** 和化合物 **125** 为底物, 通过 Pd 催化的 Suzuki 反应以 40%~41% 的产率得到了 H 型分

子 **126**. 然后 H 型分子 **126a** 在三氟化硼乙醚的存在下以 9% 的产率得到了 **GF-1**. 所得到 H 型分子在一定程度上减少了分子结构的旋转, 提高了“日”字格的产率. 同时在这项工作中还研究了 9-苯基上烷基链的长度对产率的影响, 结果表明当烷基链的长度增加至碳八链时, **GF-2** 的产率达到了 26% (图 38). 这主要是因为烷基链长度的增加会降低分子间反应的概率, 进而提高了“日”字格的产率. 热重分析(TGA)的结果表明, **GF-1** 的分解温度(T_d)高达 366.5 °C, **GF-2** 的分解温度(T_d)高达 402 °C. 同时差示扫描量热法(DSC)显示在 330 °C 以下没有观察到明显的玻璃化转变温度, 表明纳米格显示出稳定的非晶态, 孔的面积为 0.9 nm × 0.7 nm, 证明该纳米格具有作为有机纳米多孔材料的潜力.

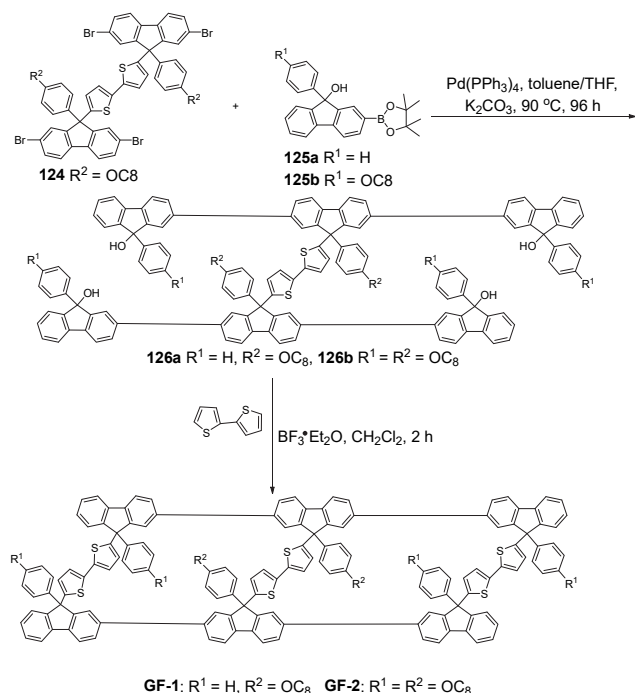


图 38 通过傅克反应制备“日”字格
Figure 38 Synthesis of “日” nanogrids via Friedel-Crafts reaction

菱形纳米格可以采用 A1B1 型和 A2+B2 型两种合成路线得到, 在 2021 年我们课题组^[89]对这两种模式合成进行了对比, 结果表明以 A1B1 型合成子为原料采用傅克反应以 44%~50% 的产率得到菱形格 DGs-1, 而以 A2+B2 型合成子为原料以 64% 的产率得到菱形格 DGs-2. 菱形纳米格在同一平面可以四个方向延伸拓展, 进一步用于构筑新型的拓扑纳米格. 在 2022 年我们课题组^[92]在菱形格的基础上同样采用傅克反应合成了一种新型的拓扑纳米格——螺二格. 在这项研究中首先以化合物 **127** 和 FOHBpin 为底物, 通过 Pd 催化的 Suzuki 反应以 70% 的产率得到了 STF-DOH. 采用同样的方法以 Thspiro 和 FOHBpin 为底物, 以 78% 的产率得到合成子 ML. 最后 STF-DOH 和 ML (投料比, $n(\text{STF-DOH}) : n(\text{ML}) = 1 : 2$) 经由三氟化硼乙醚做媒介的傅克反应, 以

11% 的产率得到拓扑纳米格 SDG (图 39). 另外我们采用 STF-DOH 自身发生傅克聚合反应, 并用 ML 封端, 合成了一维纳米聚螺格. 纳米聚螺格表现出高的介电常数 ($k=8.43$), 并且在有机场效应晶体管 (OFET) 中的空穴迁移率达到了 $3.94 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这项工作表明纳米格拓扑结构有潜力成为具有多功能和高性能的第四代有机半导体.

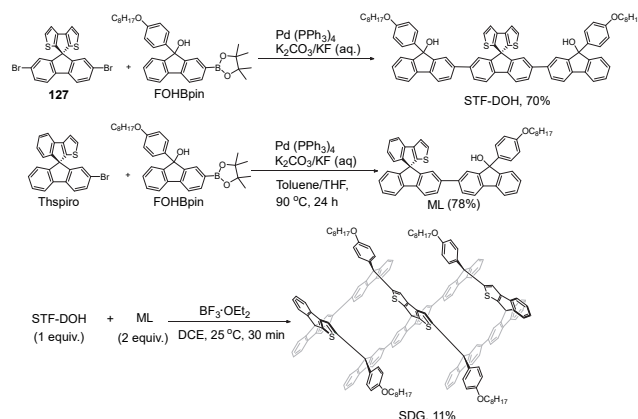


图 39 通过傅克反应制备螺二格
Figure 39 Synthesis of spirodigrid via Friedel-Crafts reaction

5 碳纳米笼

有机纳米笼是一类具有独特内在空腔的多层有机纳米环, 在分子识别与分离、催化反应、气体吸附与存储等领域有着广泛的应用前景^[93]. 目前被报道的有机笼状分子大多是通过可逆的动态共价键(DCC)方法连接起来的, 比如 C=N^[94], B—O^[95], C—C 键连接等. 相比于杂原子连接的分子笼, C—C 键连接的分子笼具有较好的化学稳定性, 当暴露在酸、碱甚至湿气环境中时, 大多数不容易水解或分解^[96-97]. 因此, 本节主要对 C—C 键连接的有机笼状分子进行概述. 根据 C—C 键成键方式, 我们将其分为 C(sp)—C(sp)、C(sp²)—C(sp²) 和 C(sp²)—C(sp³) 三种有机分子笼.

5.1 C(sp)—C(sp)连接的有机分子笼

在 2007 年, 陈传峰课题组^[98]通过 Eglington-Gaser 氧化偶联反应制备了苯基二乙炔单元连接的分子笼. 苯基二乙炔单元是合成各种富碳分子的基础, 这些分子不仅在超分子化学和材料科学中显示出独特的性质, 而且也被认为是新型碳同素异形体 (如石墨或富勒烯) 的前体. 在这项研究中他们首先以 2,7,14-三碘三蝶烯 **128** 和用 (CH₃)₃Si 进行单边保护的 1,3-二乙炔苯为底物, 通过 Pd/Cu 催化的 Sonogashira 偶联反应, 以 60% 的产率得到化合物 **130**, 然后进行去保护以 96% 的产率得到了化合物 **131**, 最后在吡啶溶液中通过 CuCl/Cu(OAc)₂ 催化的 Eglington-Gaser 氧化偶联反应, 以 58% 的产率得到了分子笼 **132** (图 40). 他们通过 X 射线衍射 (XRD) 发现该分子笼在固态下的堆积成微孔结构, 这表明该分子可以作为新型的受体和微孔有机材料.

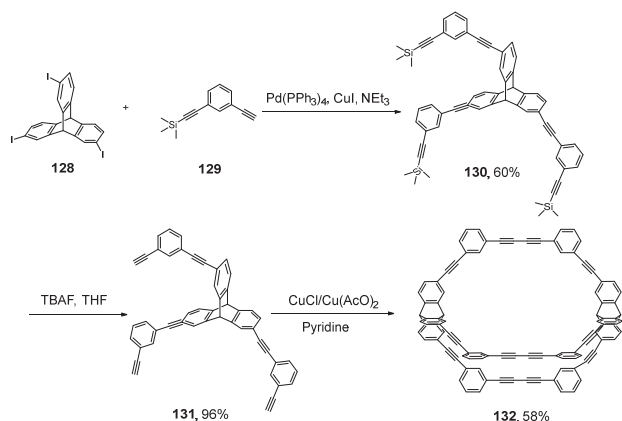


图 40 通过 Eglington-Gaser 偶联制备苯基二乙炔单元连接的分子笼
Figure 40 Molecular cages linked via Eglington-Gaser coupling into phenyldiacetylene units

2013 年 Doonan 课题组^[97]同样采用 Eglington-Gaser 氧化偶联的方法制备了苯基二乙炔单元连接的分子笼. 在这项工作中他们以三脚架结构 4-[三(4-碘苯基)甲基]苯酚为起始原料经过苯酚甲基化、Sonogashira 偶联和硅基去保护反应, 最终以 53% 的产率合成了笼状前体化合物 **137**. 化合物 **137** 在吡啶溶液中通过 $\text{CuCl}/\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 催化的 Eglington-Gaser 氧化偶联反应, 最终以 20% 的产率得到化合物 **138**(图 41). 与陈传峰课题组不同的是他们是在催化剂过量和低浓度的条件下进行的, 目的是最大限度地提高动力学产物 **138** 的产率, **138** 的内径和横径分别为 1.35 nm 和 1.2 nm.

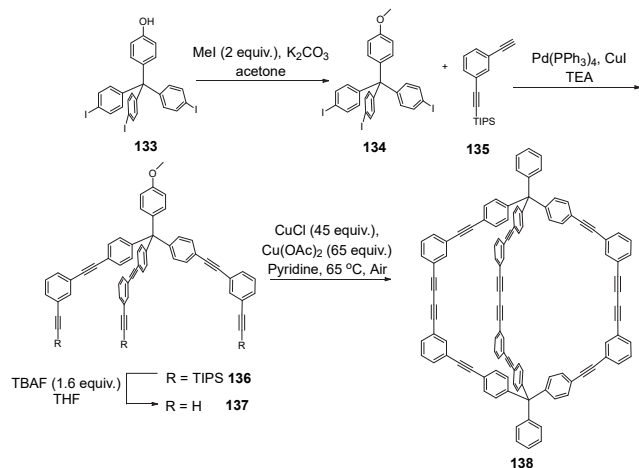


图 41 低浓度下通过 Eglington-Gaser 偶联制备苯基二乙炔单元连接的分子笼
Figure 41 At low concentrations, molecular cages linked via Eglington-Gaser coupling into phenyldiacetylene units

2011 年张伟团队^[99]将卟啉基前驱体通过炔烃复分解(一种高效的动态共价化学(DDC)方法)反应一步合成了新型 3D 矩形棱柱分子笼 COP-5. 它是由刚性、芳香性的卟啉和咔唑部分以及乙炔组成, 使其空腔不容易被环境刺激所改变, 进而具有形状持久性的特点. 在这项工作中, 他们首先以 3-碘-6-甲酰基-9-十六烷基卟啉 **139**

为原料通过 Lindsey 法以 35% 的产率得到 5,10,15,20-四(咪唑基)卟啉 **140**, 然后与苯甲酰基联苯乙炔基通过 Sonogashira 偶联反应以 85% 的产率得到了单体 **141**. 单体 **141** 再以 CCl_4 为溶剂, 多齿状钼(VI)碳炔为催化剂的条件下通过炔烃复分解反应(一种可逆的反应), 最终以 56% 的产率得到目标笼 COP-5(图 42). 该反应因为用苯甲酰基联苯为端基所以能够高效合成 COP-5, 反应过程中会生成不溶性副产物二芳基乙炔, 从而让反应朝正向进行. 通过在甲苯溶液中对 COP-5 与 C_{60} 和 C_{70} 的 UV-Vis 滴定实验, 发现它与 C_{60} 和 C_{70} 形成的配合物在甲苯溶液中去缔合常数分别为 $1.4 \times 10^5 \text{ L/mol}$ (C_{60})和 $1.5 \times 10^8 \text{ L/mol}$ (C_{70}), 这表明它是富勒烯的绝佳受体.

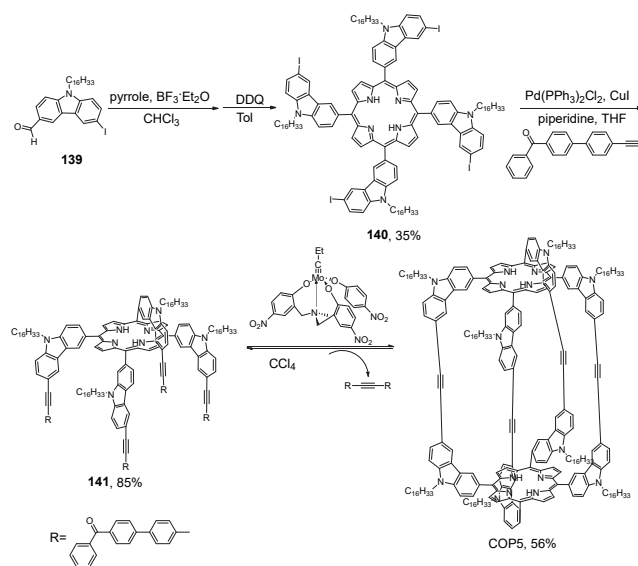


图 42 炔烃复分解合成 COP5
Figure 42 Synthesis of COP5 via alkyne metathesis

在 2014 年, 张伟课题组^[100]又通过炔化反应高产率地合成了乙炔连接的刚性分子笼 **145**. 在这项工作中他们首先以乙酰基苯 **142a** 和 **142b** 为原料, 通过 SiCl_4 催化的缩合反应和 Pd 催化的 Negishi 偶联反应分别以 54% 和 64% 的产率得到了化合物 **144a** 和 **144b**, 然后在催化剂 **2** 的存在下进行炔化反应, 分别以 82% 和 58% 的产率得到 R 为 C_3H_7 和 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 的四聚体分子笼 **145a** 和 **145b**(图 43). 它们具有 D_{2h} 对称性和较大的内腔, 对 C_{70} 和 C_{60} 有着很高的结合选择性, 从而可以作为富勒烯受体.

在 2015 年该课题组^[101]继续采用炔化反应合成了高稳定的分子笼. 与 2014 年的工作不同的是这次采用的炔化反应是一个动态炔烃复分解, 通过沉淀双(苯甲酰基)乙炔来驱动平衡. 在 2015 年的这个工作中, 他们首先将二碘咪唑 **146a** 和 **146b** 分别与(苯甲酰二苯基)乙炔发生 Sonogashira 交叉偶联反应, 最后以 48% 和 47% 的产率得到了化合物 **147a** 和 **147b**, 然后将化合物 **147b** 与频哪醇硼酸酯反应后, 直接与 **149b** 偶联以 65% 的产

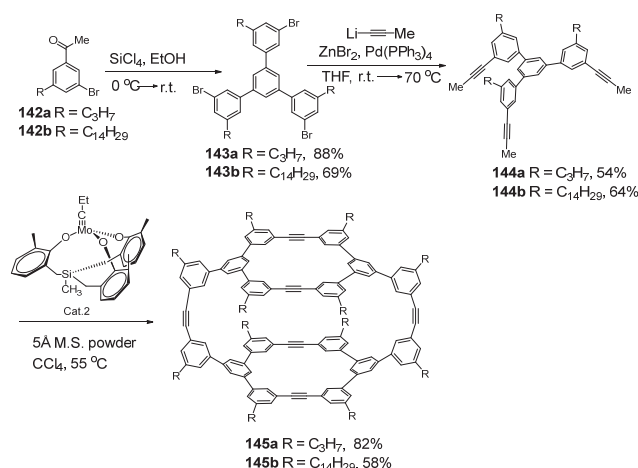


图 43 炔烃复分解制备四聚体分子笼

Figure 43 Synthesis of tetramer molecular cages via alkyne metathesis

率得到了构建块 **150b** (**150a** 也是采用相同的方法得到). 由于炔烃复分解是一种动态平衡反应, 在本项工作中使用苯甲酰联苯取代的炔烃 **150a/150b** 作为底物, 通过沉淀双(苯甲酰联苯)乙炔来驱动平衡, 使用高活性多齿钼卡宾络合物(**cat. 1** 或 **cat. 2**)作为催化剂采用快速柱色谱法进行分离, 最终以 6% 得到分子笼 **151b**. 但是由于化合物 **151a** 的极性与副产物非常相似所以难以分离(图 44). 采用这种无模板、溶液相共价组装方法一步就能以较高的产率得到稳定的互锁分子笼, 该课题组合成的有机笼是热力学控制溶液相合成高稳定性互锁有机笼的第一个实例.

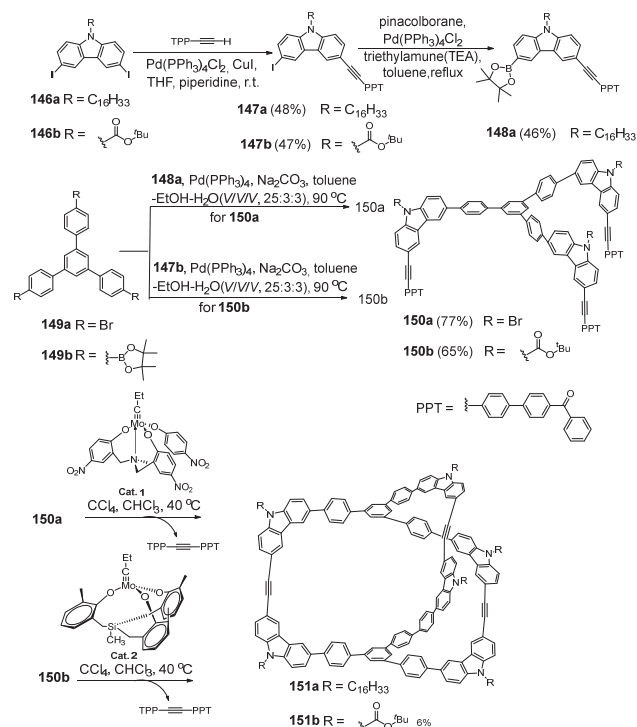


图 44 炔烃复分解制备含咔唑分子笼

Figure 44 Synthesis of carbazole-containing molecular cages via alkyne metathesis

在 2016 年, Moore 等^[102]同样采用了动态炔烃复分解反应, 与张伟课题组^[100-101]不同的是他们通过分子筛捕获副产物从而使反应朝正向进行. 在这项工作中他们首先以三溴乙基化合物 **152a** 为原料在铜(I)催化的偶联下以 61% 的产率得到三苯基化合物 **153a**, 然后对其用氯化碘(ICl)将硅烷基转化为相应的碘化物 **154a**, 再与 1-丙炔基溴化镁通过 Pd 催化的 Kumada 偶联反应以 96% 的产率得到化合物 **155a**. 采用同样的方法以 74% 的产率得到化合物 **155b**, 它们通过活性钼催化的炔烃歧化反应, 在反应过程中使用分子筛(孔径约 0.5 nm, 丙炔基的含量为 800 mg/mmol)捕获 2-丁炔副产物让反应朝正向进行, 最后分别以 99% 和 93% 的高产率得到了四面体笼 **156** 和 **157**(图 45). 本项工作中报道的由三面体前驱体使用炔烃复分解制备四面体笼例子表明, 动力学捕获的产物可以促进动态共价合成, 并且以较高的产率得到复杂的目标产物.

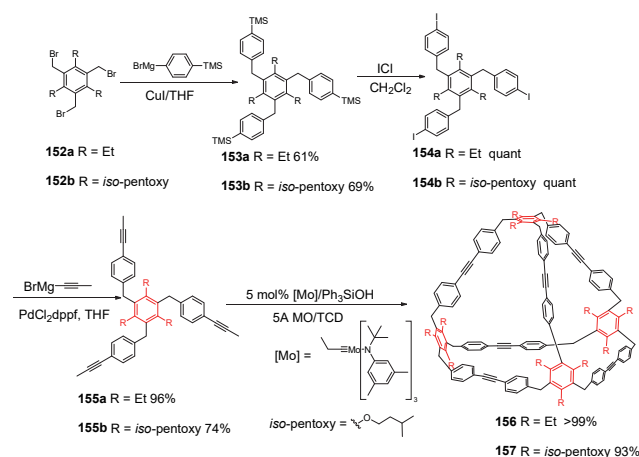


图 45 炔烃复分解制备四面体笼

Figure 45 Synthesis of tetrahedral molecular cages via alkyne metathesis

5.2 C(sp²)—C(sp²)连接的有机分子笼

C(sp²)—C(sp²)连接的全 π -共轭分子笼兼具 π -共轭的结构和稳定的 C=C 连接的结构, 这使得该类分子笼通常比其它键连接的共轭分子笼具有更独特的性能, 比如在光催化、锂离子电池、氢燃料电池、放射性铀提取等方面具有潜在的应用^[103]. 在 2013 年 Yamago 课题组^[104]以三取代苯衍生物为原料, 通过铂介导的锡化、组装和采用铂的还原消除反应得到了目标分子 **3D** 笼. 这种组装/还原消除策略可以合成常规方法难以得到的拓扑 3D π -共轭分子. 首先他们以三溴化物 **158a** 为原料, 经过铂介导的锡化和 Yamago 大环反应, 最终以 75% 的产率(两步)得到三铂化的产物 **158c**. 随后, **158b** 和 **158c** 在浓度为 1 mmol/L 的条件下进行 Yamago 铂大环化. 经过过滤、洗涤, 最终以产率 81% 得到 **159a**. 然后再用双(二苯基膦基)二茂铁对其处理, 以 86% 的产率得到 **159b**. 将去除 cod 和未反应的 dppf 后的化合物 **159b** 与 XeF₂ 进行铂的还原消除, 通过硅胶色谱法以 21% 的产率得到

目标产物 **160**(图 46). 在纳米笼 **160** 观察到与在晶体中并五苯一样存在 $C-H\cdots\pi$ 的相互作用, 其空穴迁移率 $3.0\times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 这表明它可能成为分子电子学中一种新的电荷传输材料. 室温下, 其在氯仿中的 UV-Vis 光谱在 317 nm 处显示最大吸收, 吸收系数 ϵ 为 $2.9\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; 荧光量子产率 Φ_F 为 0.44, 荧光衰减寿命 τ 为 2.1 ns, 辐射衰减速率常数 k_r 为 $2.1\times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

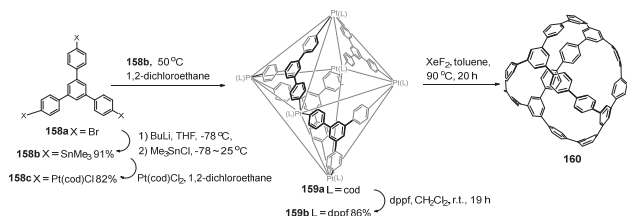


图 46 组装/还原消除策略制备 3D 笼

Figure 46 Synthesis of 3D cages via assembly/reduction elimination strategy

在 2013 年, Segawa 和 Itami 等^[105]用 L 型单元 **161** 和 1,3,5-三硼烷基苯通过钯催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应以 53% 的产率得到了化合物 **163**, 然后其进行 Yamamoto 反应以 12% 的产率得到了张力最小的双环前体 **164**, 最后通过酸介导的芳构化反应以 69% 的产率合成了 [6.6.6] 碳纳米笼(图 47). 次年又用相同的方法合成了更小的碳纳米笼 [4.4.4] 和 [5.5.5]^[106]. 纳米笼 [4.4.4]、[5.5.5] 和 [6.6.6] 的氧化电位分别为 0.84, 0.87 和 0.92 V, 最大吸收峰分别在 316、321 和 325 nm 处, 分子吸收系数 ϵ 分别为 9.4×10^4 、 1.8×10^5 和 $1.9\times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 所有碳纳米笼都表现出强烈的蓝色荧光, 其荧光量子产率 Φ_F 分别为 0.66, 0.76 和 0.87, 表明它们具有作为独特的光电 π 共轭材料和客体封装主体的潜在应用价值.

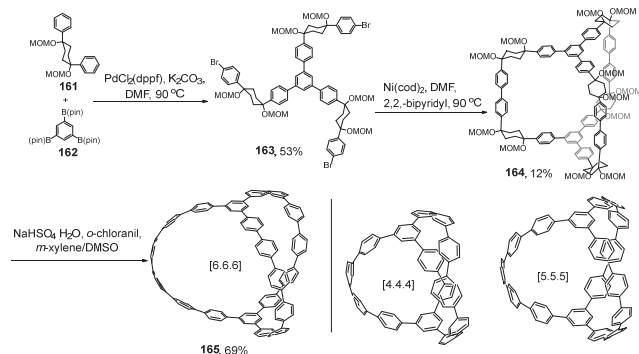


图 47 碳纳米笼的合成

Figure 47 Synthesis of carbon nanocages

5.3 $C(sp^2)-C(sp^3)$ 连接的有机分子笼

与 $C(sp^2)-C(sp^2)$ 和 $C(sp)-C(sp)$ 连接的相比, $C(sp^2)-C(sp^3)$ 连接的方式在构造具有多向伸缩柔性结构的复杂分子笼方面发挥了更大的作用^[91]. 由于苄基的 2, 9 位是连接位点, 基于苄基的傅克反应从特定的结构单元循环到笼状结构是一个很有前途的 $C(sp^2)-$

$C(sp^3)$ 连接模型. 2019 年我们课题组以 $BF_3\cdot Et_2O$ 为催化剂, 通过 A_2 型二叔醇(DFOH)和 B_3 型三苯胺的一步 Friedel-Crafts (F-C) 反应, 以 30%~55% 的产率合成了以 $C(sp^2)-C(sp^3)$ 键连接的 3D 拓扑纳米格(图 48)^[91]. 在这项工作中, 深入地研究了 DFOH 的立体异构体 (*mix*-DFOH、*Rac*-DFOH 和 *Meso*-DFOH) 对 3D 格产率的影响, 结果表明在这三种立体异构体中, *Rac*-DFOH 更倾向于生成 3D 拓扑纳米格, 产率达到 55.1%.

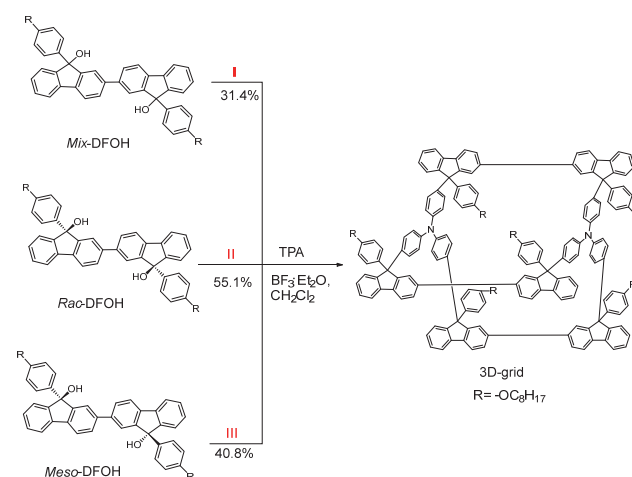


图 48 通过傅克反应一步制备 3D 纳米格拓扑结构

Figure 48 One-step synthesis of 3D nanogrids topology via Friedel-Crafts reaction

2021 年李春举课题组^[107]报道了以 1,3,5-三(2,4-二甲氧基苯基)苯单体和多聚甲醛/异丁醛为原料, 一锅法合成了克级的两种共价有机笼盒形 [4] 笼和三棱柱形 [2] 笼, 产率分别为 46% 和 52%. 在这项工作中首先他们通过条件优化, 然后在最优的条件下单体 **166** 和多聚甲醛发生缩合反应以 46% 的产率得到了四聚体笼 ([4] 笼), 将异丁醛换成多聚甲醛时, 以 52% 的产率得到二聚体笼 ([2] 笼)(图 49). 对于这种通过改变醛的活性中心来控制不同形状的分子笼的合成方法有可能为合成形状、大小和电子性质可调整的不同笼子提供一种新的通用策略.

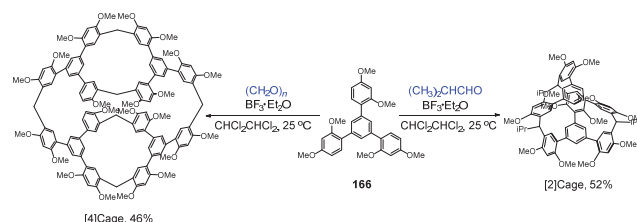


图 49 通过傅克反应制备 [4] 笼和 [2] 笼

Figure 49 Synthesis of [4] cages and [2] cages via Friedel-Crafts reaction

6 总结与展望

随着合成方法学的快速发展, 基于大环为构建模块合成纳米环和共价键连接的多环纳米环的设计与合成

近年来成为一个研究热点. 这类纳米环不仅具有拓扑结构, 可以实现逐步络合或与不同客体分子进行络合; 而且还具有特殊的孔腔和 π 电子共轭结构, 可以自组装成高度有序的结构, 拥有优良的光电性质. 目前具有拓扑结构的纳米环主要有卟啉类单环纳米环, “8”字型纳米环、纳米格和更复杂的碳纳米笼. 对于卟啉类单环纳米环, “8”字型纳米环和纳米笼的合成大多数采用模板法和过渡金属催化的偶联反应. 而对于纳米格, 我们课题组采用的合成方法则是更简单、更绿色环保的傅克反应.

综上所述, 尽管目前基于这种具有拓扑结构的纳米环的合成方法较为复杂, 但是由于其具有特殊的拓扑结构有利于实现功能拓展, 同时有更高的发射效率, 具有高的载流子传输特性及其独特的孔道结构, π 电子共轭结构, 可以自组装成高度有序的结构, 拥有优良的光电性质. 我们有理由相信, 随着物理学、化学、材料学等多个学科的发展, 基于复杂多层拓扑结构纳米环的合成方法的研究与开发将更为活跃, 其合成方法也将取得更大的突破, 进而将有越来越多新颖的拓扑结构的共轭纳米环被合成.

作者简介



魏颖, 南京邮电大学材料科学与工程学院副研究员、硕士生导师. 2005 至 2009 年就读于吉林化工学院, 获得学士学位. 2009 至 2014 年就读于东北师范大学化学学院, 获得博士学位. 主要研究方向为有机方法学以及有机/聚合物光电材料的合成及其性能.



解令海, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院/材料科学与工程学院教授、博士生导师, 国家百千万人才工程人选, 享受国务院政府特殊津贴. 2000 年和 2003 年分别获得东北师范大学学士学位和汕头大学硕士学位. 2003 至 2006 年就读于复旦大学先进材料研究院, 获得博士学位. 长期从事有机智能与第四代半导体研究, 涉及柔性电子、人工化学智能与智能化学、智能机器人化学家等未来领域的基础研究.

References

- [1] Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- [2] Zhou, Q. F.; 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.)
- [3] (a) Yamago, S.; Kayahara, E. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2019**, 77, 1147. (b) Majewski, M. A.; Stępień, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 86.
- [4] Rickhaus, M.; Mayor, M.; Juriček, M. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 1643.
- [5] (a) Xu, Y.; von Delius, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 559; (b) Lu, D. P.; Huang, Q.; Wang, S. D.; Wang, J. Y.; Huang, P. S.; Du, P. *W. Front. Chem.* **2019**, 7, 668.
- [6] Leonhardt, E. J.; Jasti, R. *Nat. Rev. Chem.* **2019**, 3, 672.
- [7] Parekh, V. C.; Guha, P. C. *J. Indian Chem. Soc.* **1934**, 11, 95.
- [8] Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1766.
- [9] Tran-Van, A. F.; Wegner, H. A. *Beilstein. J. Nanotechnol.* **2014**, 5, 1320.
- [10] Lewis, S. E. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2221.
- [11] Wu, D.; Cheng, W.; Ban, X. T.; Xia, J. L. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 2161.
- [12] Xu, Y. T.; von Delius, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 559.
- [13] Lin, J. B.; Darzi, E. R.; Jasti, R.; Yavuz, I.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 952.
- [14] Wang, S. H.; Yuan, J.; Xie, J. L.; Lu, Z. H.; Jiang, L.; Mu, Y. X.; Huo, Y. P.; Tsuchido, Y.; Zhu, K. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 18443.
- [15] Hermann, M.; Wassy, D.; Esser, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 15743.
- [16] Zhang, H. J.; Lin, J. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 3437 (in Chinese). (张慧君, 林建斌, 有机化学, **2022**, 42, 3437.)
- [17] Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Grubbs, R. H. *Science* **2002**, 297, 2041.
- [18] Yang, A. J. M.; Marzio, E. A. D. *Macromolecules* **1991**, 24, 6012.
- [19] Qiu, X. P.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2007**, 40, 7069.
- [20] Anton, J. A.; Kwong, J.; Loach, P. A. *J. Heterocyclic Chem.* **1976**, 13, 717.
- [21] Wang, J. T.; Ju, Y. Y.; Low, K. H.; Tan, Y. Z.; Liu, J. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 11814.
- [22] Tashiro, K.; Aida, T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 189.
- [23] Sakaguchi, K. I.; Kamimura, T.; Uno, H.; Mori, S.; Ozako, S.; Nobukuni, H.; Ishida, M.; Tain, F. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2980.
- [24] García-Simón, C.; Costas, M.; Ribas, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 40.
- [25] Oliveri, C. G.; Gianneschi, N. C.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A.; Stern, C. L.; Wawrzak, Z.; Pink, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16286.
- [26] Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. *Phthalocyanines* **2010**, 14, 759.
- [27] Ema, T.; Ura, N.; Eguchi, K.; Ise, Y.; Sakai, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6090.
- [28] Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 22, 1714.
- [29] Nakamura, Y.; Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 831.
- [30] Aratani, N.; Takagi, A.; Yanagawa, Y.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Yoon, Z. S.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem.-Eur. J.* **2005**, 11, 3389.
- [31] Cho, H. S.; Jeong, D. H.; Yoon, M. C.; Kim, Y. H.; Kim, Y. R.; Kim, D.; Jeoung, S. C.; Kim, S. K.; Aratani, N.; Shinmori, H.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4200.
- [32] Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2008**, 34, 4067.
- [33] Osawa, K.; Song, J.; Furukawa, K.; Shinokubo, H.; Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 764.
- [34] Cornil, J.; Beljonne, D.; Parente, V.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. *Handbook of Oligo and Polythiophenes*, Ed.: Fichou, D., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 317.
- [35] Otsubo, T.; Aso, Y.; Takimiya, K. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2565.
- [36] Song, J.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 748.
- [37] Song, J.; Anabuki, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 902.
- [38] Gil-Ramírez, G.; Karlen, S. D.; Shundo, A.; Porfyrakis, K.; Ito, Y.; Briggs, G. A.; Morton, J. L.; Anderson, H. L. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3544.
- [39] Wang, J. M.; Xu, L.; Wang, T. X.; Chen, S. T.; Jiang, Z.; Li, R. J.; Zhang, Y. X.; Peng, T. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2009819.
- [40] Ren, L.; Gopalakrishna, T. Y.; Park, I. H.; Han, Y.; Wu, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 132, 2250.
- [41] Kawase, T.; Kurata, H. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5250.

- [42] Tahara, K.; Tobe, Y. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5274.
- [43] (a) Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Wykes, M.; Thompson, A. L.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17262. (b) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P.; Kintzinger, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095.
- [44] Anderson, H. L.; Sanders, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1400.
- [45] Hoffmann, M.; Kärnbratt, J.; Chang, M. H.; Herz, L. M.; Albinsson, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4993.
- [46] Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Wykes, M.; Thompson, A. L.; Hoffmann, M.; Drevinskas, R.; Chen, W. H.; Yong, C. K.; Kärnbratt, J.; Bullock, J. E.; Malfois, M.; Wasielewski, M. R.; Albinsson, B.; Herz, L. M.; Zigmantas, D.; Beljonne, D.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17262.
- [47] McCallien, D. W.; Sanders, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6611.
- [48] Cremers, J.; Richert, S.; Kondratuk, D. V.; Claridge, T. D.; Timmel, C. R.; Anderson, H. L. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6961.
- [49] Rickhaus, M.; Vargas Jentzsch, A.; Tejerina, L.; Grübner, I.; Jirasek, M.; Claridge, T. D.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16502.
- [50] Haver, R.; Tejerina, L.; Jiang, H. W.; Rickhaus, M.; Jirasek, M.; Grübner, I.; Eggimann, H. J.; Herz, L. M.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7965.
- [51] Maeda, C.; Toyama, S.; Okada, N.; Takaishi, K.; Kang, S.; Kim, D.; Ema, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15661.
- [52] Hwang, I. W.; Park, M.; Ahn, T. K.; Yoon, Z. S.; Ko, D. M.; Kim, D.; Ito, F.; Ishibashi, Y.; Khan, S. R.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H.; Ikeda, C.; Takahashi, R.; Ogawa, K.; Satake, A.; Kobuke, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3753.
- [53] Liu, P.; Neuhaus, P.; Kondratuk, D. V.; Balaban, T. S.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7770.
- [54] Liu, P.; Hisamune, Y.; Peeks, M. D.; Odell, B.; Gong, J. Q.; Herz, L. M.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8358.
- [55] Anderson, S.; Anderson, H. L.; Sanders, J. K. *Chem. Res.* **1993**, *26*, 469.
- [56] O'Sullivan, M. C.; Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Rinfrey, C.; Claridge, T. D.; Saywell, A.; Blunt, M. O.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H.; Malfois, M.; Anderson, H. L. *Nature* **2011**, *469*, 72.
- [57] Kondratuk, D. V.; Sprafke, J. K.; O'Sullivan, M. C.; Perdigao, L. M.; Saywell, A.; Malfois, M.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H.; Thompson, A. L.; Anderson, H. L. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12826.
- [58] Kondratuk, D. V.; Perdigao, L. M.; O'Sullivan, M. C.; Svatek, S.; Smith, G.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 6800.
- [59] Liu, S.; Kondratuk, D. V.; Rousseaux, S. A.; Gil-Ramírez, G.; O'Sullivan, M. C.; Cremers, J.; Claridge, T. D.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5355.
- [60] Kondratuk, D. V.; Perdigao, L.; Esmail, A.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H.; Anderson, H. L. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 317.
- [61] Omachi, H.; Segawa, Y.; Itami, K. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1378.
- [62] Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5979.
- [63] Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354.
- [64] Sisto, T. J.; Golder, M. R.; Hirst, E. S.; Jasti, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15800.
- [65] Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342.
- [66] Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3018.
- [67] Xia, J.; Golder, M. R.; Foster, M. E.; Wong, B. M.; Jasti, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19709.
- [68] Li, K.; Xu, Z. Q.; Deng, H.; Zhou, Z. N.; Dang, Y. F.; Sun, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7649.
- [69] Li, K.; Xu, Z. F.; Xu, J.; Weng, T. Y.; Chen, X.; Sato, S.; Wu, J. S.; Sun, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20419.
- [70] Yang, Y.; Blacque, O.; Sato, S.; Juriček, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13529.
- [71] Yang, Y.; Huangfu, S. X.; Sato, S.; Juriček, M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7943.
- [72] Ishii, Y.; Matsuura, S.; Segawa, Y.; Itami, K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2174.
- [73] Zhang, X. Y.; Shi, H.; Zhuang, G. L.; Wang, S. D.; Wang, J. Y.; Yang, S. F.; Shao, X.; Du, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17368.
- [74] Si, Y. L.; Yang, G. C. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 12185.
- [75] 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.
- [76] Xu, W.; Yang, X. D.; Fan, X. B.; Wang, X.; Tung, C. H.; Wu, L. Z.; Cong, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3943.
- [77] Li, P. H.; Zakharov, L. N.; Jasti, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5237.
- [78] Senthilkumar, K.; Kondratowicz, M.; Lis, T.; Chmielewski, P. J.; Cybińska, J.; Zafra, J. L.; Casado, J.; Vives, T.; Crassous, J.; Favereau, L.; Stepien, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7421.
- [79] Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 674.
- [80] Schaub, T. A.; Prantl, E. A.; Kohn, J.; Bursch, M.; Marshall, C. R.; Leonhardt, E. J.; Lovell, T. C.; Zakharov, L. N.; Brozek, C. K.; Waldvogel, S. R.; Grimme, S.; Jasti, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8763.
- [81] Zhan, L. J.; Dai, C. S.; Zhang, G. H.; Zhu, J.; Zhang, S. G.; Wang, H.; Zeng, Y.; Tung, C. H.; Wu, L. Z.; Cong, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113334.
- [82] Xie, X. M.; Wei, Y.; Lin, D. Q.; Zhong, C. X.; Xie, L. H.; Huang, W. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 103 (in Chinese). (解鑫淼, 魏颖, 林冬青, 钟春晓, 解令海, 黄维, 中国化学, **2020**, *38*, 103.)
- [83] Wang, Y. X.; Fu, M. Y.; Zhang, X. F.; Jin, D.; Zhu, S. Y.; Wang, Y. C.; Wu, Z. Y.; Bao, J. M.; Cheng, X. G.; Yang, L.; Xie, L. H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 4297.
- [84] Baxter, P. N. W.; Lehn, J. M.; Fischer, J.; Youinou, M. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2284.
- [85] Lin, D. Q.; Wei, Y.; Peng, A. Z.; Zhang, H.; Zhong, C. X.; Lu, D.; Zhang, H.; Zheng, X. P.; Yang, L.; Feng, Q. Y.; Xie, L. H.; Huang, W. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1756.
- [86] Zhang, G. W.; Wei, Y.; Wang, J. S.; Liu, Y. Y.; Xie, L. H.; Wang, L.; Ren, B. Y.; Huang, W. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 455.
- [87] Wei, Y.; Feng, Q. Y.; Liu, H.; Wang, X. L.; Lin, D. Q.; Xie, S. L.; Yi, M. D.; Xie, L. H.; Huang, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *48*, 7009.
- [88] Yang, L.; Mao, J.; Yin, C. Z.; Ali, M. A.; Wu, X. P.; Dong, C. Y.; Liu, Y. Y.; Wei, Y.; Xie, L. H.; Ran, X. Q.; Huang, W. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 7790.
- [89] Wei, Y.; Li, Y.; Lin, D. Q.; Jin, D.; Du, X.; Zhong, C. X.; Zhou, P.; Sun, Y.; Xie, L. H.; Huang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10408.
- [90] Wang, L.; Zhang, G. W.; Ou, C. J.; Xie, L. H.; Lin, J. Y.; Liu, Y. Y.; Huang, W. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1748.
- [91] Wei, Y.; Luo, M. C.; Zhang, G. W.; Lei, J. Q.; Xie, L. H.; Huang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6574.
- [92] Lin, D. Q.; Zhang, W. H.; Yin, H.; Hu, H. X.; Li, Y.; Zhang, H.; Wang, L.; Xie, X. M.; Hu, H. K.; Yan, Y. X.; Ling, H. F.; Liu, J. A.; Qian, Y.; Tang, L.; Wang, Y. X.; Dong, C. Y.; Xie, L. H.; Zhang, H.; Wang, S. S.; Wei, Y.; Guo, X. F.; Lu, D.; Huang, W. *Research* **2022**, *2022*, 9820585.
- [93] Zhu, X. Y. *J. Funct. Polym.* **2019**, *32*, 408.
- [94] Hong, S.; Rohman, M. R.; Jia, J.; Kim, Y.; Moon, D.; Kim, Y.; Ko, Y. H.; Lee, E.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13241.
- [95] Klotzbach, S.; Beuerle, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 10356.
- [96] Gross, J.; Harder, G.; Vögtle, F.; Stephan, H.; Gloe, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 481.
- [97] Avellaneda, A.; Valente, P.; Burgun, A.; Evans, J. D.; Markwell-Hays, A. W.; Rankine, D.; Nielsen, D. J.; Hill, M. R.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3746.
- [98] Zhang, C.; Chen, C. F. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9339.
- [99] Zhang, C. X.; Wang, Q.; Long, H.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20995.
- [100] Wang, Q.; Zhang, C. X.; Noll, B. C.; Long, H.; Jin, Y. H.; Zhang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10663.
- [101] Wang, Q.; Yu, C.; Long, H.; Du, Y.; Jin, Y. H.; Zhang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7550.
- [102] Lee, S.; Yang, A.; Moneypenny, T. P.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2182.
- [103] Wang, S. T.; Li, X. X.; Da, L.; Wang, Y. Q.; Xiang, Z. H.; Wang, W.; Zhao, Y. B.; Cao, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15562.
- [104] Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Matsuyama, N.; Seki, S.; Yamago, S. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2694.
- [105] Matsui, K.; Segawa, Y.; Namikawa, T.; Kenji Kamada, K.; Itami, K. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 84.
- [106] Matsui, K.; Segawa, Y.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16452.
- [107] Zhao, X.; Liu, Y.; Zhang, Z. Y.; Wang, Y. L.; Jia, X. S.; Li, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17904.

(Cheng, B.)