

芘螺烯的精准合成及结构调控研究进展

林洁瑜, 梁智濠, 陈俊如*, 冯 星*

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 本文围绕芘螺烯(Pyrene-based [n]Helicenes)手性发光材料,系统总结了近年来芘螺烯的精准合成策略、结构特征及其圆偏振发光(CPL)性能研究进展。由于传统有机CPL材料普遍存在发光量子效率(Φ_{PL})与圆偏振发光不对称因子(g_{lum})难以同时提高的问题,研究者将具有优异荧光性能的芘单元与具有稳定螺旋手性的螺烯骨架相结合,以实现两种性能的协同优化。文章重点介绍了基于芘不同活性位点(如1,2-位和4,5-和9,10-位(K区))的功能化策略,以及光环化、Scholl氧化环化、Suzuki偶联和C-H活化等关键合成方法;同时归纳了芘螺烯在光物理性质、手性光学性质和圆偏振发光方面的研究成果,并分析了分子结构与发光性能之间的构效关系。总之,芘螺烯兼具高发光效率和优异手性响应,是构筑高性能有机圆偏振发光材料的重要分子平台,对新一代手性光电功能材料的设计与开发具有重要指导意义。

关键词: 芘[n]螺烯; 圆偏振发光; 构效关系

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260205

CSTR: 32170.14.CJL.20260205

Research Progress on Precision Synthesis and Structural Regulation of Pyrene-Based Helicenes

Lin Jieyu, Liang Zhihao, Chen Junru*, Feng Xing*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China.)

* Corresponding Authors, E-mail: comejcr@gdut.edu.cn, hyxhn@sina.com

Abstract: This review systematically summarizes recent advances in the precise synthesis, structural regulation, and circularly polarized luminescence (CPL) performance of pyrene-based [n]helicenes. Owing to the persistent trade-off between high photoluminescence quantum yield (Φ_{PL}) and large luminescence dissymmetry factors (g_{lum}) in traditional organic CPL materials, the integration of highly emissive pyrene units with stably helical helicene frameworks has emerged as an effective strategy to realize the synergistic enhancement of both properties. Particular emphasis is placed on the functionalization strategies based on different reactive sites of pyrene, such as the 1,2-positions and the K-region (4,5- and 9,10-positions), as well as on key synthetic methodologies including photocyclization, Scholl oxidative cyclization, Suzuki coupling, and C-H activation. Furthermore, the photophysical properties, chiroptical characteristics, and CPL behaviors of these pyrene-fused helicenes are comprehensively summarized, through which the structure-property relationships governing their molecular structures and luminescent performance are elucidated. Overall, combining high luminescence efficiency with excellent chiroptical responses, pyrene-based helicenes represent an important molecular platform for constructing high-performance organic CPL materials, which provides significant guidelines for the future design and development of next-generation chiral optoelectronic functional materials.

Keywords: pyrene-based[n]helicenes; chiral luminescent materials; structure-properties relationship

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(21975054); 广东省自然科学基金面上项目(2015054)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (21975054); Natural Science Foundation of Guangdong Province of China (2026A1515011027)

1 引 言

圆偏振发光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL) 是指手性发光体系发射的左旋和右旋圆偏振光强度不对称的现象。由于能够直接反映激发态的手性信息, CPL 已成为研究手性体系结构特征及其手性产生、传递和放大机制的重要表征手段。近年来, 随着其在光电子器件、三维显示、信息存储、智能传感以及手性识别等领域展现出重要应用前景^[1-3], CPL 相关研究受到广泛关注, 并逐渐发展成为手性功能材料领域的研究热点。

评价 CPL 性能的关键指标包括发光不对称因子(g_{lum})和发光量子效率(Φ_{PL})。其中, g_{lum} 的计算公式为 $g_{lum} = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$, 其理论最大值为 2, 表示完全的左旋或右旋圆偏振发光。 g_{lum} 的大小由电偶极跃迁距(μ)和磁偶极跃迁距(m)决定, 具体关系式为 $g_{lum} = (4|\mu| \times |m| \cos \theta) / (|\mu|^2 + |m|^2)$ ^[4, 5]。发光量子效率(Φ_{PL})则是衡量材料 CPL 性能的发光效率。有机分子的发光过程主要由电偶极跃迁主导, 而磁偶极跃迁通常较弱。根据 g_{lum} 表达式, 增大电偶极跃迁矩虽然有利于提高辐射跃迁速率和 Φ_{PL} , 但会导致分母中 μ 占主导, 从而降低 g_{lum} 。因此在有机 CPL 体系中常存在 g_{lum} 与 Φ_{PL} 难以同时提高的问题^[6]。因此, 构建出同时具备高发光不对称因子(g_{lum})和高发光效率(Φ_{PL})的有机 CPL 材料, 成为了手性发光材料领域亟待解决的关键科学问题。

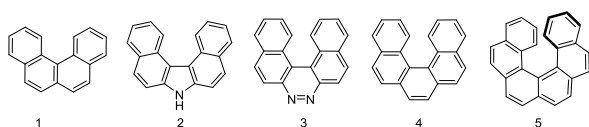


图1 螺烯的基本结构

Fig. 1 Basic molecular structure of helicenes

螺烯 (Helicenes)^[7-18] 是一类由芳香环或杂芳香环通过邻位连续稠合形成的非平面螺旋状多环芳香化合物 (图1)。由于末端芳环之间显著的空间位阻作用, 共轭骨架被迫偏离平面并形成稳定的左手(M)或右手(P)螺旋构型, 从而赋予分子固有的螺旋手性。与传统手性分子依赖手性中心不同, 螺烯无需引入手性碳原子即可表现出优异的手性光学活性, 包括旋光 (Optical Rotation, OR)、圆二色性 (Circular Dichroism, CD) 和圆偏振发光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL) 等特征,

因此长期以来受到有机化学、材料化学以及手性科学领域的广泛关注。

螺烯化学经过百余年的发展, 特别是近年来 Scholl 氧化环化、过渡金属催化偶联及 C-H 活化等方法的不断完善, 使得 π 扩展螺烯、多重螺烯及螺旋纳米碳等复杂体系得以高效构筑, 为调控其手性光学与圆偏振发光性能提供了丰富的结构平台^[7, 9-11]。在结构层面, 螺烯已从最初的简单碳螺烯逐渐发展到杂螺烯、多重螺烯以及螺旋纳米石墨烯等复杂体系。通过引入不同芳香稠环单元构筑 π 扩展螺烯, 不仅能够有效调控分子的电子结构和构象稳定性, 还能显著改善其光学、电化学和手性光学性能。尽管螺烯在手性光学性质方面表现优异, 但其作为高性能 CPL 材料仍面临发光效率与手性发光强度难以兼顾的问题。传统碳螺烯在发光性能方面仍存在一定局限性: 较低的摩尔吸光系数限制了其发光效率, 有限的结构修饰手段使其发光波长和颜色调控能力不足, 而分子间较强的 $\pi-\pi$ 堆积作用又容易导致固态荧光猝灭现象的发生。这些因素在一定程度上制约了其在圆偏振发光领域的应用^[12]。因此, 如何通过 π 共轭扩展和构象调控等策略增强螺烯体系的手性激发态特征, 在保持较高发光效率的同时提升其圆偏振发光不对称因子 ($|g_{lum}|$), 已成为螺烯基 CPL 材料研究中亟待解决的关键科学问题。

因此, 引入兼具优异发光性能和可调电子结构的功能芳香单元, 成为提升螺烯 CPL 性能的重要策略。芘 (Pyrene) 是一类典型的四环稠合多环芳烃 (PAH), 其高度平面化且刚性的稠环骨架不仅有利于维持分子的结构稳定性, 还赋予其较强的 π 电子离域能力。因此表现出较高的荧光量子效率、良好的光稳定性以及优异的光电性能^[13-15]。此外, 芘具有丰富的反应位点和良好的 π 扩展能力, 为其多样化结构修饰及复杂 π 共轭体系的构建提供了重要基础。基于这些优势, 芘常被用作构筑高性能发光材料的重要结构单元。

与此同时, 螺烯能够提供稳定的螺旋手性骨架和优异的手性光学响应, 而芘单元则兼具高发光效率和优良的光物理性质。将芘引入螺烯骨架, 不仅能够有效扩展分子的 π 共轭体系, 增强其吸收与发光能力, 还可通过调控激发态电子结构和分子手性环境, 实现发光量子效率 (Φ_{PL}) 与圆偏振发光不对称因子 ($|g_{lum}|$) 的协同提升。因此, 芘

螺烯被认为是突破有机 CPL 材料中“高 $|g_{lum}|$ -高 Φ_{PL} ”难以兼顾这一关键瓶颈的重要分子设计策略之一^[16]。

从理论物理机制来看, CPL 的发光不对称因子 $|g_{lum}|$ 依赖于基态与激发态之间电偶极矩(μ)与磁偶极矩(m)的空间取向夹角 θ 。在传统螺烯骨架中, 由于 μ 和 m 的方向趋于正交($\theta \approx 90^\circ$), 导致 $\cos\theta$ 极小, 难以获得高 $|g_{lum}|$; 同时, 其较弱的辐射跃迁速率限制了 Φ_{PL} 。将高度平面化且具有强 C_2 或高对称性的芘单元引入螺烯骨架后, 一方面利用芘的大 π 共轭平面显著增大了电偶极矩 μ , 从而提升辐射跃迁速率和 Φ_{PL} ; 另一方面, 通过拓扑结构的精细调控, 改变激发态电子跃迁轨道的离域路径, 使 μ 和 m 的三维空间取向夹角 θ 偏离正交状态(减小 θ 或使 $\cos\theta \rightarrow \pm 1$), 从而在保持高辐射跃迁效率的同时, 实现 Φ_{PL} 与 $|g_{lum}|$ 的协同提升, 这为高性能螺烯的设计提供了明确的分子准则。

基于此, 本文将从分子设计策略出发, 系统综述近年来基于芘环可控修饰构筑的新型芘螺烯圆偏振发光(CPL)材料及其手性发光性质的研究进展。重点介绍芘螺烯体系的合成策略、结构特征以及光物理和手性光学性质, 并深入探讨分子结构与圆偏振发光性能之间的构效关系。通过总结不同结构设计对发光效率和圆偏振发光性能的影响规律, 归纳芘螺烯体系的主要分子设计策略, 并分析当前研究面临的挑战与机遇, 对芘螺烯 CPL 材料的未来发展方向进行展望。

2 芘[n]螺烯体系的设计基础与合成策略

2.1 芘的反应位点

芘独特的电子结构赋予其不同位点显著差异化的化学反应活性, 从而为分子的精准功能化修饰提供了重要基础(图 2)。其中, 1-、3-、6-和 8-位具有较高的电子云密度, 易发生溴化、甲酰化及氧化等亲电取代反应, 被认为是芘分子的主要活性位点; 4-、5-、9-和 10-位则属于 K 区(K-region), 在常规条件下较难发生亲电取代反应^[17]。相比之下, 2-、7-位位于分子轨道节面位置, 其反应特性与上述活性位点存在明显差异。理论计算表明, 与 2-、7-位相比, 亲电取代发生于 1-、3-、6-和 8-位所形成的 σ -复合中间体具有更高的稳定性, 其能量可低约 8.8 kcal/mol^[18, 19]。因此, 芘的大多数功

能化反应倾向于发生在 1-、3-、6-和 8-位。随着取代基数量和类型的变化, 芘环的电子结构及空间位阻效应也会随之改变, 从而影响后续反应位点的选择性。在逐步亲电取代过程中, 其反应活性通常表现为 1- > 8- > 6- > 3-位。

2.2 螺烯构筑方法

芘不同位点反应活性的差异为其区域选择性修饰和前体分子的精准构筑提供了重要基础。与此同时, 螺烯的合成策略已从传统方法逐步发展为以模块化设计和立体选择性控制为核心的精准合成体系。经典构筑方法主要包括光化学环化^[4, 20, 21]、Scholl 氧化偶联^[22-25]、[2+2+2]环加成^[26-29]、Friedel - Crafts 反应^[30-32]以及 Diels - Alder 环加成等^[33, 34]。基于这些成熟的合成策略, 研究人员能够在芘分子的不同位置实现定点、定向修饰, 并通过电子结构、共轭模式及空间构型的精细调控, 将芘单元与螺旋骨架高效融合, 进而构筑出一系列结构多样、构型可控且兼具优异光物理性质与手性光学响应的芘基螺烯(Pyrene-based Helicenes)体系。

2.3 芘[n]螺烯设计思路

芘[n]螺烯体系的分子设计本质上是将芘优异的光物理性质与螺烯独特的螺旋手性有机结合, 以实现发光效率与手性光学性能的协同优化^[35]。与传统碳螺烯相比, 芘单元的引入不仅能够有效扩展分子的 π 共轭体系, 提高吸收能力和发光效率, 还能够通过调控分子的电子结构、空间构型及分子间相互作用, 对其圆偏振发光性能产生重要影响。

总体而言, 芘螺烯的设计主要围绕分子共轭结构与手性骨架的协同调控展开。依托芘环独特的电子结构及多位点可修饰特征, 研究人员可以通过调节芘单元与螺烯骨架的融合模式和连接位点, 改变分子的共轭路径、螺旋扭曲程度以及空间构型, 从而构筑不同构型的芘螺烯体系(图 2)。不同的结构设计不仅会影响螺旋骨架的刚性和构型稳定性, 还会进一步调控其吸收、发射以及手性光学响应等性质。在此基础上, 通过引入氮、氧、硫、硼等杂原子, 或构建供体 - 受体(D - A)型电子结构, 可以进一步调节分子的能级分布、电子离域程度及激发态性质, 实现发射波长、发光量子效率和圆偏振发光不对称因子($|g_{lum}|$)等关键性能参数的协同优化^[35]。

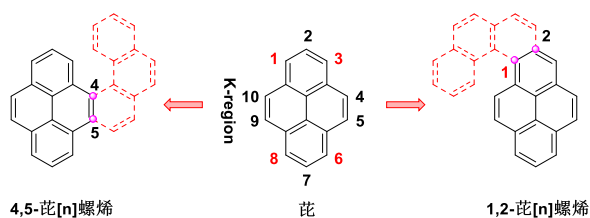


图2 芘的反应位点及芘螺烯的常见构筑方法

Fig.2 Reactive sites of pyrene and common construction methods of pyrene-based helicenes

另一方面,随着螺烯精准合成方法的发展,通过对苯环、炔烃等简单结构单元进行可控偶联、环化与稠合,实现芘螺烯骨架的原位构筑,已成为近年来的重要研究方向。这种“自下而上”(bottom-up)的构筑策略不仅能够简化合成路线,还为立体选择性构筑构型确定的芘螺烯体系提供了新的途径。

总体而言,当前芘螺烯体系的发展已逐渐形成以“位点选择性修饰- π 共轭扩展-手性调控”为核心的分子设计策略。围绕这些设计理念,研究人员构筑了大量结构多样且性能优异的芘螺烯体系,为高性能圆偏振发光材料的发展奠定了重要

的分子基础。下文将按照不同结构类型,对近年来报道的代表性芘螺烯体系及其圆偏振发光性质进行系统介绍。

3 芘[n]螺烯的合成策略

根据芘单元参与螺旋骨架构筑的位置不同,目前报道的芘螺烯体系主要包括1,2-融合型、K区融合型以及多重螺烯等类型。其中,1,2-融合型芘螺烯是最早被报道且研究较为深入的一类体系。

3.1 1,2-融合型芘[n]螺烯

利用芘1位和2位相邻的结构特点,通过区域选择性的 π -共轭扩展和氧化环化反应,可以构筑一类沿1,2位方向连续稠合的芘螺烯体系。由于新形成的稠环结构引入了显著的空间位阻,使分子骨架发生明显扭曲,从而形成稳定的螺旋构型。该类分子兼具扩展 π 共轭体系和固有螺旋手性,因此表现出优异的手性光学性质和圆偏振发光性能。例如,如图3A所示,研究人员首先通过硼酸酯化、偶联及缩合等步骤,在芘的2位选择性引入

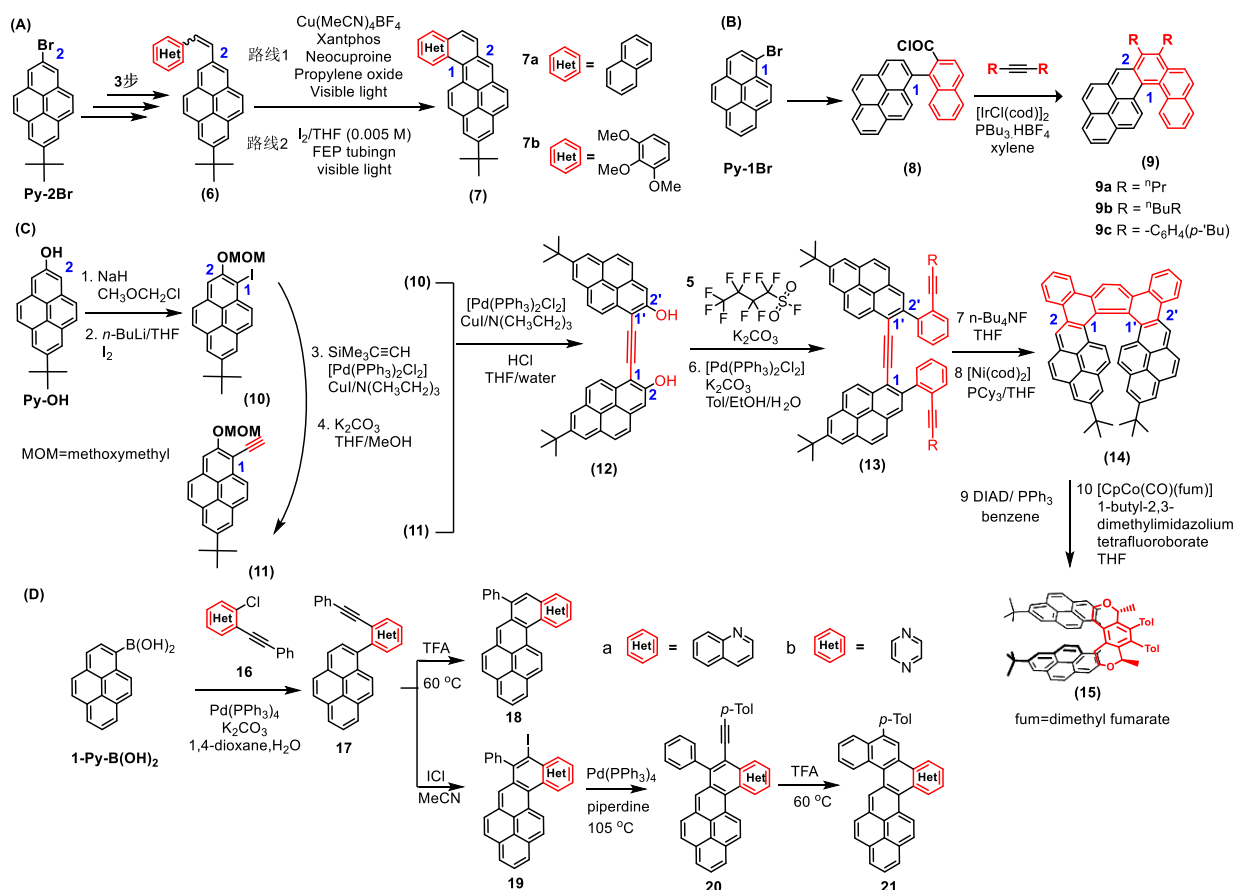


图3 1,2-融合型芘螺烯的合成步骤及对应的分子结构(7)-(21)

Fig.3 Synthetic pathways and molecular structures of 1,2-fused pyrene-based helicenes (7)-(21)

芳基乙烯基片段, 获得具有顺反异构体的前驱体(6)。随后在氧化剂和碘存在条件下, 经可见光诱导氧化环化反应成功构筑茈[4]螺烯(7)。采用传统批式反应时, 目标产物(7)的分离产率为23%。值得注意的是, 当采用连续流动化学(flow chemistry)策略进行反应时^[36], 反应时间由5 d显著缩短至18 h, 同时产率提高至45%, 表明连续流技术在茈螺烯构筑过程中具有提高反应效率和产率的优势^[37]。

单晶X射线衍射表明: 相较于传统螺烯, 1,2-位的连接方式在茈的边缘引入了剧烈的结构张力与空间排斥力, 迫使延伸的 π 共轭骨架偏离平面, 自发形成具有大螺旋扭曲角的紧凑构象。茈[4]螺烯(7)呈现出类似的扭曲螺旋构象, 但其扭曲角为43.3°(采用与[5]螺烯相似的苯环构筑策略), 显著小于母体[5]螺烯(51.2°)。其单晶呈现出芳香分子的层状排列, 两个“中心”苯环的质心之间的分子间距离为3.98 Å。此外, 在固态中还观察到叔丁基与末端芳环质心之间存在额外的C-H $\cdots\pi$ 相互作用^[37]。

Bodwell等以2-羟基茈(Py-OH)^[38]为原料, 通过逐步在2-位羟基和1-位活性位点进行功能化修饰, 进一步利用Sonogashira反应制备二茈炔中间体(12), 随后Ni⁰/PCy₃催化的二茈基乙炔衍生三炔的[2+2+2]环异构化反应, 合成了嵌合型外消旋体茈基二苯并[7]螺烯(14)(图3C), 产率为68%, 并利用手性HPLC进行拆分。化合物(14)在260°C下仍稳定, 高于普通[7]螺烯(~42.5 kcal/mol)^[39], 表明侧向扩展显著提高了构型稳定性。而从(S)-丁-3-炔-2-醇出发, 采用Co⁺(Cp)催化的[2+2+2]环异构化, 经双Mitsunobu反应构建手性中心, 立体专一性形成M螺旋, 制备(M,R,R)-2-(2H-吡喃[7]螺烯)(15), 产率为57%。单晶结构表明: 两个茈单元非平面且向内弯曲, 末端苯环夹角仅约11–17°, 远小于普通[7]螺烯(~30–33°)^[40]。此外, 两类分子表现出明显的激基缔合物特征, 其发射峰显著红移。

由于茈分子的2-和7-位位于前线分子轨道的节面位置, 其电子云密度较低, 因此相较于1-、3-、6-和8-位表现出更低的反应活性, 区域选择性功能化修饰较为困难, 可供功能化的合成策略有限^{[9][10]}。目前, 大多数2-或2,7-取代茈衍生物仍主要依赖于预先制备的2-茈硼酸或2,7-茈二硼酸等

关键前体^[41]。因此, 发展针对茈2,7-位的高效、精准功能化及环化构筑策略, 已成为拓展新型茈螺烯结构的重要研究方向。

在这一背景下, Kamikawa等发展了一种铈催化联芳基甲酰氯与内炔的环化偶联策略, 用于构筑取代茈[5]螺烯(9)^[42]。研究人员以1-溴茈为起始原料, 通过Suzuki偶联、酰基化以及分子内环化等步骤成功获得目标产物, 其分离产率为39%–47%(图3B)。该方法为构筑结构多样化的茈螺烯体系提供了新的合成途径。

另一方面, 为实现杂原子在螺旋骨架中的引入, Gulevskaya等以1-茈硼酸为原料, 通过钯催化偶联反应获得关键前体, 随后经三氟乙酸(TFA)诱导环化反应成功构筑了含氮茈[4]螺烯体系(图3D)。进一步地, 以另一关键中间体为原料, 经碘促进环化、偶联以及TFA诱导关环等步骤, 成功合成了结构新颖的茈基双氮杂[4]螺烯^[43]。研究表明, 所构筑的氮杂茈螺烯体系表现出显著的酸碱响应特性, 其发射光谱可随体系pH变化而发生调控。通过荧光滴定实验测得该双氮杂[4]螺烯的pK_a值约为1.4, 表明其具有较强的碱性响应能力, 为开发兼具手性光学性质与刺激响应功能的茈螺烯材料提供了新的设计思路。

氧化脱氢环化(Scholl反应)因能够高效实现芳环间C–C键构筑而成为最常用的合成策略之一^[44, 45]。正如图4A所示, Sugiura团队利用茈硼酸酯(Py-Bpin)^[46]与2,3-二溴噻吩或3,4-二溴噻吩进行Suzuki–Miyaura交叉偶联反应, 获得相应的双(茈-2-基)噻吩前驱体(22a/22b)。随后在FeCl₃或DDQ/TfOH条件下进行分子内氧化脱氢环化, 成功构筑了一系列高度耦合的苯并二萆并五苯衍生物(23a/23b)。由于所得分子包含[5]螺烯亚结构, 因此可通过手性色谱实现对映体拆分, 并表现出明显的手性光学响应^[47]。进一步地, 以四溴三联苯和茈硼酸为原料, 通过Suzuki–Miyaura偶联反应制备了2,2'',6,6''-四茈基-4,4''-二叔丁基-1,1':4',1''-三联苯前驱体(24)。随后利用经典Scholl氧化环化反应实现多个茈单元的连续耦合, 成功构筑出具有扩展 π 共轭结构的双[7]碳螺烯骨架(25)(图4B), 实现了螺旋纳米碳体系的有效拓展^[48, 49]。然而, 由于Scholl反应过程中可能存在多种竞争性氧化偶联路径, 其区域选择性较差, 导致目标产物产率通常低于10%。

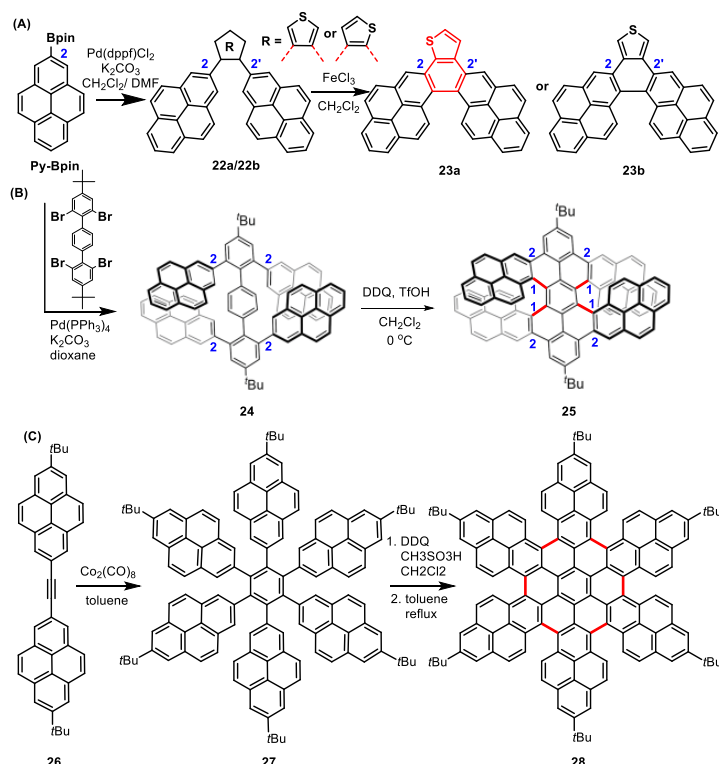


图4 1,2-融合型芘螺烯的合成步骤及对应的分子结构(23)-(28)

Fig.4 Synthetic pathways and molecular structures of 1,2-fused pyrene-based helicenes (23)-(28)

针对这一问题,缪谦团队系统研究了2-取代芘基单元在Scholl反应中的反应活性及区域选择性规律^[49]。研究表明,2-位芘基能够作为优异的氧化导向基团,其C1和C3位是优先发生氧化偶联的活性位点,而C4位基本不参与反应。基于这一选择性规律,研究人员以2-位芘基为强氧化导向基团进行前驱体设计:2-位取代基诱导的电子拓扑局域化与空间位阻协同作用,大幅拉大了不同环化路径的活化能垒差,将反应锁定在预设的C1/C3位点,在重排发生前快速完成分子内芳构化脱氢关环,从而实现优异的区域选择性,成功构筑了一系列复杂多重螺烯体系。

图4C所示,通过钴催化偶联反应获得六芘基苯前驱体(27)后,在DDQ/ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 条件下进行氧化环化,选择性生成六重芘[5]螺烯(28),产率达到28%。相关理论计算进一步证实了2-位芘基的氧化导向作用,为多重芘螺烯及螺旋纳米碳材料的精确合成提供了重要理论依据。

随着芘螺烯研究的不断深入,简单单螺烯体系在共轭长度、光吸收能力以及手性光学响应等方面的局限性逐渐显现。为了进一步提升分子的光电性能和圆偏振发光性能,研究人员开始将多个芘单元引入同一螺旋骨架,或通过连续稠环融

合构筑更大尺寸的 π 共轭体系,从而发展出双螺烯、多重螺烯以及螺旋纳米石墨烯等新型结构。研究人员进一步发展了基于炔烃前驱体的环化构筑方法。李玉良团队率先采用多步Sonogashira偶联反应构筑炔烃前驱体,随后通过热诱导环化或酸催化环化反应,实现了对称X形多环芳烃(PAHs)骨架的高效构筑。该策略不仅为复杂芘螺烯体系的可控制备提供了新的思路,而且所得分子展现出优异的自组装行为和独特的聚集态性质^[50,51]。得益于Scholl氧化环化、Sonogashira偶联、Diels-Alder反应以及过渡金属催化环化等方法的发展,研究人员已成功构筑了一系列结构复杂的双螺烯、多重螺烯及螺旋纳米碳体系,为研究 π 共轭扩展与手性光学性能之间的构效关系提供了重要平台。

总体来看,1,2-位芘螺烯的发展历程充分体现了有机合成方法学与手性功能分子设计的协同进步。从早期依赖多步缩合与光化学环化构筑螺旋骨架,到利用过渡金属催化实现区域选择性和结构复杂性的精准调控,再到借助Scholl氧化环化反应构筑大 π 共轭螺旋体系,以及近年来基于炔烃环化和异构化策略实现对螺旋构型的精细调控,研究人员不断突破分子内高张力稠环体系构

筑的合成瓶颈,显著拓展了芘螺烯的结构多样性与功能边界。

这些合成策略的发展不仅推动了新型芘螺烯分子的精准构筑,也为深入研究其结构—性质关系提供了重要基础。得益于扩展的 π -共轭体系、稳定的螺旋构型以及可调控的电子结构,1,2-位芘螺烯在手性光学、圆偏振发光、固态发光以及分子识别与传感等领域展现出广阔的应用前景,并逐渐成为螺旋多环芳烃研究的重要分支。

3.2 K区(4-,5-,9-和10-)融合型芘[n]螺烯

K区(4-,5-,9-和10-位)的可控功能化相较于芘活性位点的修饰更具挑战性,这主要源于该区域较低电子云密度以及较大的空间位阻^[17,41]。因此,如何实现K区位点的区域选择性环化、克服

稠环融合过程中产生的几何张力,并精确控制螺旋构型的形成,长期以来一直是芘螺烯研究的重要课题。相较于通过1,2-位逐步构筑螺旋骨架,将螺烯单元直接稠合于芘的K区能够更高效地构建具有刚性螺旋结构的大 π 共轭体系,因此受到研究人员的广泛关注。

Yamato课题组率先实现了基于芘核的首例4,5-芘[4]螺烯和芘[5]螺烯的合成^[52,53],并系统研究了其晶体结构、光物理性质以及前线分子轨道特征,为理解芘单元与螺旋骨架融合后对分子构型、 π - π 堆积模式及电子结构的影响奠定了重要基础^[54,55]。

如图5A所示,以4-芘甲醛、4,9-芘二甲醛或4,10-芘二甲醛为起始原料^[41],通过 Wittig 反应与相

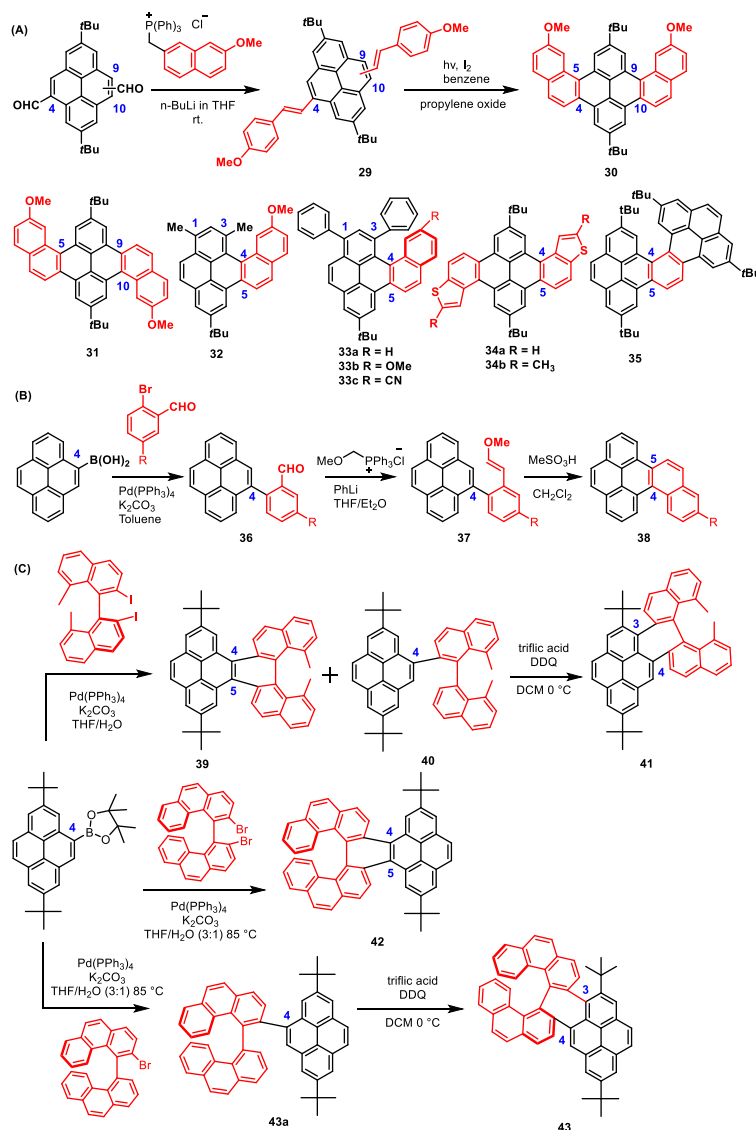


图5 K-区芘螺烯的合成步骤及对应的分子结构 (30)–(43)

Fig.5 Synthetic pathways and molecular structures of K-region fused pyrene-based helicenes (30)–(43)

应叶立德试剂反应,可高效获得芘基烯烃前驱体。随后经光诱导分子内环化反应,成功构筑了一系列4,5-芘螺烯衍生物。研究发现,前驱体中1,3-位取代基的空间位阻对环化效率具有显著影响。随着取代基由甲基逐渐增大至苯基(29),目标产物产率明显下降^[52, 53]。例如,化合物(30)和(31)的产率均可达到80%左右^[54, 55],而化合物(32)的产率下降至40%;当引入体积更大的苯基取代基后,化合物(33)的产率进一步降低(13-33%)^[55]。相比之下,环化位点由4,5-位扩展至4,5/9,10-位并未对反应效率产生显著影响,表明空间位阻而非环化模式是决定反应收率的关键因素进一步地,即使在4位和10位引入给电子能力更强的噻吩单元,目标产物(34)仍能够以超过64%的产率获得^[56],说明该光环化策略具有良好的底物适用性和较高的反应普适性。特别的,采用类似的实验条件,化合物在同样的条件下,将两个芘融合,制备芘[5]螺烯(35)的产率也达到58%^[53]。此外,以4-芘硼酸为原料,经Suzuki偶联、Wittig反应及光环化反应等步骤,也可实现4,5-位取代芘[4]螺烯(38)的高效构筑^[57](图5B)。

近年来,随着串联反应和立体专一性合成策略的发展,K区芘螺烯的构筑效率和立体控制水平得到进一步提升。例如,一锅法Suzuki偶联/C-H活化串联反应以及Suzuki偶联后接Scholl氧化关环策略(图4e),均能够以高度立体专一的方式构筑C₂对称或C_i对称的芘并[7]螺烯和[5]螺烯体系^[58, 59]。在此基础上,Ravat课题组以联萘碘化物为关键原料,通过一步反应成功获得4,5-芘[5]螺烯(39)及未完全环化的中间体(40)。后者经Scholl型氧化脱氢环化反应后,进一步转化为含七元环结构的新型3,4-芘[5]螺烯(41)^[59]。值得注意的是,该反应体系在未引入外部手性源的情况下即可实现较高的对映选择性(er = 95:5),表明螺旋构型形成过程中存在显著的构象偏好。为了进一步验证该策略的普适性,研究人员将更大尺寸的联菲单元引入反应体系,成功构筑了一系列具有更大 π 共轭骨架的4,5-芘[5]螺烯(42)和3,4-芘[5]螺烯(43),进一步拓展了K区芘螺烯的结构类型和共轭尺度^[58]。

该课题组进一步研究了4,9-二芘基前驱体在不同环化条件下的反应选择性。如图6A所示,研

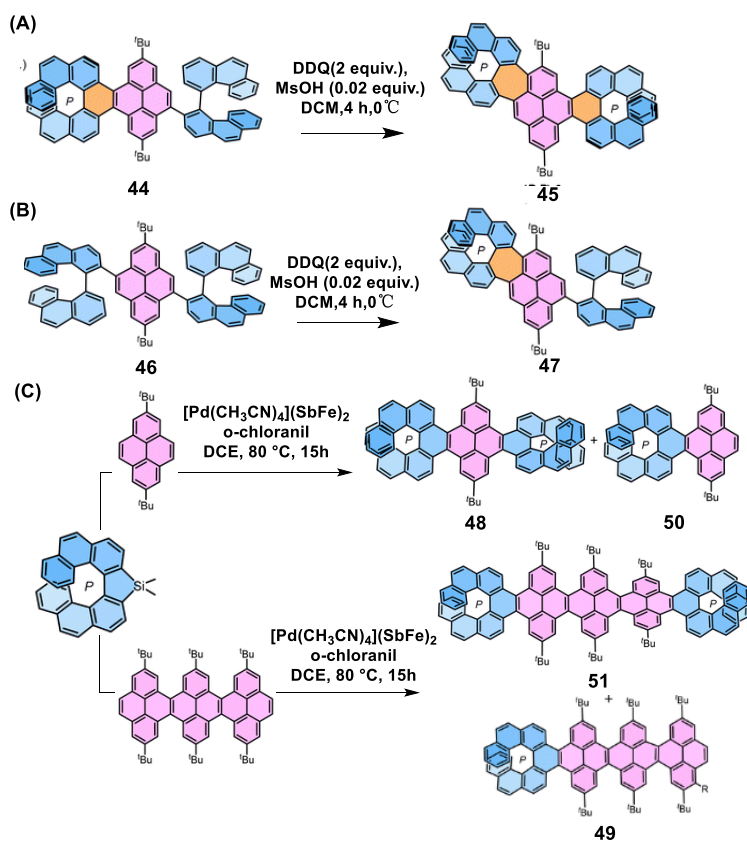


图6 3,4-位、4,5-位及9,10-位融合的芘[n]螺烯的分子结构(44)-(51)

Fig.6 Molecular structures of 3,4-, 4,5-, and 9,10-fused pyrene-[n]helicenes (44)-(51)

究发现,以4,9-二苎硼酸为原料,通过Suzuki偶联/C-H活化串联反应时,仅能实现4,5-位的选择性环化,从而获得4,5-位环化而9,10-位保持未环化的不对称产物(44)(产率63%),以及未发生环化的副产物(46)(产率21%)。进一步在Scholl型氧化脱氢环化条件下,反应优先发生于3,4-位,最终获得目标化合物(45)(产率57%)和未部分环化的化合物(47)(产率42%)^[60](图6B)。这些结果表明,在多反应位点共存的体系中,不同环化策略对区域选择性具有显著影响。为了实现4,5-位与9,10-位的同步环化,研究人员进一步发展了钯催化双重C-H/C-Si偶联策略^[61],如图6C所示,在一步反应中成功完成多重关环过程,构筑出单边取代的苎[7]螺烯(50)(产率36%)及双边取代的苎[7]螺烯副产物(48)(产率7%)^[62]。该方法有效克服了传统氧化环化过程中区域选择性不足的问题,为复杂K区稠合螺烯体系的精准构筑提供了新的解决方案。

在此基础上,研究人员进一步利用立体专一性的环化 π 延伸策略,将[7]螺烯单元稠合于共轭苎基纳米带两端的K区,成功构筑出螺旋扭曲的纳米带结构(49)和(51)。其中两尾端扭曲的苎[7]螺烯化合物(51)该分子表现出显著的整体扭曲特征,其两端之间的扭转角达到 171° ,展现出螺旋手性与纳米石墨烯骨架高度耦合的结构特征^[62]。

上述研究表明,通过对前驱体结构及环化路径的精确设计,可以实现螺烯单元与苎K区的区域选择性稠合,并进一步调控所得分子的对称性、螺旋构型及 π 共轭拓扑结构。特别是通过六元环或七元环桥连方式将螺烯单元嵌入扩展 π 体系,不仅实现了单螺烯向多重螺旋纳米碳结构的拓展,也将传统螺烯体系的手性控制策略成功推广至更大尺寸、更复杂共轭体系的立体化学构筑,为高性能手性光电材料的设计提供了新的分子工程思路。值得注意的是,七元环的引入不仅能够有效打破分子的对称性,还可显著提高螺旋骨架的构型稳定性。由于七元环所引入的负曲率和额外的几何张力,其对映异构化活化能垒通常明显高于对应的全六元环稠合体系,甚至可达到同类扩展 π 共轭螺旋分子中的较高水平。由此产生的刚性三维骨架有利于维持稳定的手性构型,并为增强手性光学响应提供结构基础。受此设计理念启发,研究人员进一步通过在分子骨架中引入多个

七元环,或将螺烯单元与七元环基序进行不对称融合,成功构筑出一系列具有深马鞍形(deep saddle-shaped)构型的高度扭曲 π 共轭体系。受此设计理念启发,研究人员进一步通过在分子骨架中引入多个七元环,或将螺烯单元与七元环基序进行不对称融合,成功构筑出一系列具有深马鞍形(deep saddle-shaped)构型的高度扭曲 π 共轭体系^[63, 64]。这些结构不仅显著增加了分子的空间曲率和三维拓扑复杂性,还为调控分子堆积行为、电子结构及手性光学性质提供了新的结构平台。

与此同时,近年来新兴合成方法学的发展也为复杂苎螺烯及螺旋纳米碳体系的构筑提供了更多可能。例如,基于六去氢Diels-Alder(hexadehydro-Diels-Alder, HDDA)反应与炔碘化串联的级联策略^[65],以及利用HDDA反应原位生成高活性苯炔中间体的构筑方法^[66],为精准合成结构复杂的苎基纳米碳材料开辟了新的途径。此外,通过捕获瞬态4,5-苎炔中间体进行钯催化环加成反应^[67]、导向基团辅助的peri-C-H炔基化反应^[68]以及基于锗杂环的主族元素转移反应^[69],等新型策略,研究人员已能够在高度拥挤的K区实现高区域选择性的官能化修饰,进一步丰富了苎螺烯及相关螺旋纳米碳体系的分子设计与合成手段。总体而言,从早期的光环化和Scholl氧化环化,到近年来基于苯炔化学、C-H活化以及主族元素参与反应的发展,K区苎螺烯的构筑策略已逐步实现从简单螺旋骨架向复杂三维纳米碳结构的拓展,为发展兼具优异手性光学性质和圆偏振发光性能的新型苎基手性材料奠定了坚实基础。

3.3 从简单芳基前体构筑苎[n]螺烯

尽管基于苎骨架预先功能化的策略已成功构筑了多种苎螺烯体系,但这类方法通常依赖多步前体合成,且常伴随区域选择性不足、副产物复杂以及整体合成效率偏低等问题。为简化合成流程并提高骨架构筑效率,研究人员逐渐发展出以简单芳香化合物为原料,通过过渡金属催化环化、C-H活化以及串联关环反应直接构筑苎螺烯骨架的新策略。

比如,如图7A所示,Murai等发展了以铍、铁等廉价主族金属为催化剂的环化芳构化策略。研究表明,2-(2-芳基苯基)乙烯基醚能够在Lewis酸作用下经历分子内环化和芳构化过程,从而高效构筑菲类多环芳烃(PAHs)(54)^[42, 70]。该方法不仅

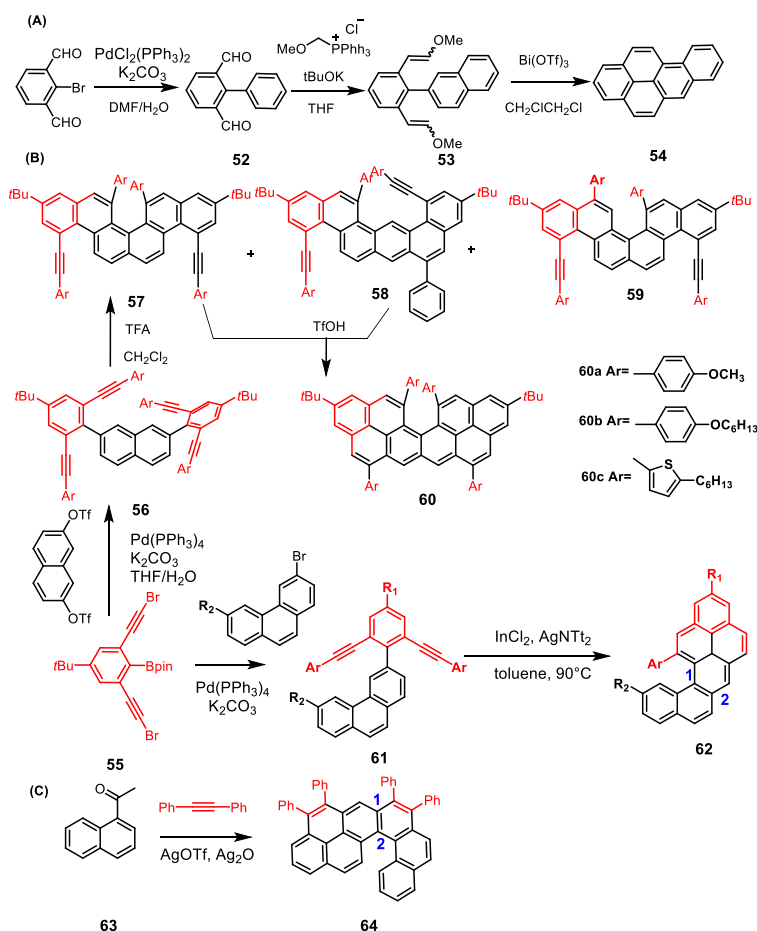


图7 从简单芳基前体构筑[n]螺烯的合成步骤及对应的分子结构(52)–(64)

Fig.7 Synthetic pathways and molecular structures of pyrene-[n]helicenes derived from simple aryl precursors (52)–(64)

适用于简单菲骨架的合成,也能够进一步拓展至
■、螺烯、茈等更复杂的稠环体系。

此外,受 Brønsted 酸催化烯烃苯并环化反应^{[71]、[72]}以及自由基级联芳构化反应^[73]成功构筑萘并[3,4-a]茈、茈并[1,2-a]茈和茈并茈等扩展 π 体系的启发,Chalifoux 课题组发展了一条构筑茈螺烯的新路径。如图 7B 所示,首先通过 Suzuki - Miyaura 交叉偶联反应将硼酸酯(55)与 2,7-萘二磺酸酯偶联,得到四炔前体(56),该化合物含有四个炔基,为后续环化提供反应位点。随后利用三氟乙酸,得到双环化产物(57)和(58)(约 1:1 比例),以及微量副产物(59)。随后采用三氟甲磺酸,完成剩余炔基的环化,得到最终茈并茈基螺旋烯杂化物(60)。进一步,采用 Suzuki - Miyaura 交叉偶联反应将硼酸酯(55)与 3-溴菲偶联,获得关键二炔前体(61);随后利用 $\text{InCl}_3/\text{AgNTf}_2$ 催化双重炔烃苯并环化反应,高效构筑萘并[1,2-a]茈螺烯骨架(62)^[16],通过调节前体取代基结构,还可进一步获得一系列对应衍生物,展现出良好的结构可拓展性^[74]。

在此基础上,如图 7C 所示,游劲松团队进一步提出了“C - H 活化/自由基反应/C - H 活化”串联策略,实现了螺烯骨架的快速构筑。以 α -乙酰基萘(63)和炔烃为起始原料,通过连续发生选择性 C2 - H 活化环化、自由基环化以及 C8 - H 活化关环等过程,采用一锅反应中合成多取代碳螺烯(64)^[75]。该方法显著缩短了合成路线,提高了整体效率,也充分体现了离子型转化与自由基转化在复杂芳香体系构筑中的高度兼容性。

从 1,2-融合、K 区融合到简单芳基前体构筑的合成路线,其方法学演进深刻映射了传统有机化学向纳米碳化学精细化方向的发展。传统预官能化策略依赖多步引入,步骤繁琐、总产率低,且在构筑高张力稠环骨架时因空间位阻导致缩合失败或发生不可控的重排副反应。相比之下,新兴的自由基级联环化与直接 C - H 活化串联策略展现出独特的合成价值:原子经济性和步骤经济性高,无需预修饰即可一锅法构筑多重 C - C 键;在构筑高张力骨架时,过渡金属催化的导向 C - H 活化

可精准控制反应路径,借助瞬态中间体克服几何张力,实现优异的区域与立体选择性。这不仅为手性纳米碳的高效制备开辟了新途径,也为高张力稠环体系的构筑提供了全新的合成方法学范式。

4 结 论

芘螺烯的发展历程充分体现了“结构决定功能”的分子设计理念。通过对芘单元不同反应位点(如 1,2-位、K 区以及多重反应位点)的精准功能化修饰,研究人员实现了对分子螺旋构型、 π 共轭拓扑及聚集行为的精细调控,进而赋予材料从刺激响应荧光、高效圆偏振发光到特异性自组装等一系列独特性质。

从结构-性能关系来看,芘螺烯展现出显著的多维功能协同效应。随着 π 共轭体系的不断扩展和有效共轭长度的增加,其吸收与发射光谱普遍发生明显红移,能级调控范围可达 0.49 eV 以上^[76]。部分高度扩展的体系甚至表现出开壳层自由基特征,为有机自旋电子学和分子磁性材料研究提供了新的候选平台^[77]。

早期的 1,2-融合策略(如化合物 7、25、28)由于引入了过高的分子内张力或高度对称的共轭大 π 体系成功使发射波长发生剧烈红移。K 区非对称/七元环融合体系在溶液态下展现出最优异的 CPL 综合性能,其 Φ_{PL} 普遍可达 0.30 - 0.46,同时 g_{lum} 维持在 2.3×10^{-3} 至 2.64×10^{-3} 的水平(表 1),实现了两者的协同提升,表明多重螺旋结构的引入不仅能够增强分子的手性光学响应,还可有效提高荧光量子效率,使其成为高性能圆偏振发光(CPL)材料的重要分子体系^[58, 60]。尤其是在多重螺烯和螺旋纳米碳结构中,手性放大效应与扩展 π -共轭效应的协同作用,为实现高 $|g_{\text{lum}}|$ 与高 Φ_{PL} 兼具的手性发光材料提供了新的设计思路^[48, 60]。

此外,芘螺烯独特的三维扭曲构型能够有效削弱分子间过度 $\pi-\pi$ 堆积,改善材料的溶解性与加工性能,并诱导形成具有特征性的超分子组装结构。例如,四重[6]螺烯能够通过对接体之间的自锁(self-locking)相互作用,自发组装形成单分子层厚度的同手性纳米片。这类罕见的手性聚集模式不仅丰富了螺烯体系的组装化学,也为手性超材料和纳米光子器件的构筑提供了新的结构范式^[76]。进一步从宏观材料维度来看,将芘单元、螺烯片段以及石墨烯亚结构有机融合并拓展为螺

表 1 芘螺烯数据汇总

Table 1 Summary of photophysical and synthetic parameters for representative pyrene-based helicenes

Compd	$g_{\text{lum}}^{[a]}$	$\Phi_{\text{PL}}^{[a]}$	$\lambda_{\text{em}}^{[a]}$	Yield(%)
				12
				(路线一)
7a	/	0.02	451	41
				(路线二)
				23
				(路线一)
7b	/	0.02	447	45
				(路线二)
9a	/	/	/	39
9b	/	/	/	44
9c	/	/	/	47
14	/	0.18	573	68
15	/	0.30	575	57
21a	/	0.11	546	96
21b	/	0.48	472	92
23a	/	/	/	86
23b	/	/	/	11
25	/	/	697	10
28	/	/	633	66
30	/	0.23	408	70
31	/	0.22	406	70
32	/	0.11	419	25
33a	/	0.31	428	26
33b	/	0.26	443	33
33c	/	0.51	456	13
34a	/	/	/	63
34b	/	/	/	67
35	/	0.18	464	58
38	/	/	/	93
39	1.5×10^{-3}	0.04	471	59
41	2.3×10^{-3}	0.30	502	86
42	1.27×10^{-3}	0.04	460	87
43	2.64×10^{-3}	0.34	490	71
44	/	/	/	63
45	2.64×10^{-3}	0.46	504	56
47	2.47×10^{-3}	0.43	500	42
48	0.54×10^{-3}	0.05	473	7
49	1.54×10^{-3}	0.15	492	3
51	0.63×10^{-3}	0.19	483	13
54	/	/	/	90
60a	/	/	/	47
60b	/	/	/	49
60c	/	/	/	50
62	/	/	/	49-93
64	/	/	/	59

^[a)]相关数据均源于溶液状态下测试所得。

旋纳米带或手性纳米碳体系,能够显著提升材料的光吸收能力、电荷传输性能及光电转换效率,在有机光伏器件、光电探测器和场效应晶体管等领域展现出广阔的应用前景^[78]。

当前,芘螺烯研究已逐渐从结构构筑驱动转向功能导向的精准设计阶段。未来的发展方向主

要集中于以下几个方面:(1)发展更加高效、立体专一且具有普适性的合成方法,实现复杂苈螺烯及其衍生物的大规模制备^[79];(2)深入揭示分子对称性、螺旋构型、电子结构与手性光学性质之间的定量构效关系,为高性能CPL材料的理性设计提供理论指导;(3)推动苈螺烯在圆偏振有机发光二极管(CP-OLEDs)^[80]、场效应晶体管及手性光电器件^[81]中的实际应用研究;(4)进一步探索其在手性光子晶体、自旋电子学、量子信息和手性传感^[82]等

新兴领域中的应用潜力。随着分子设计、精准合成和器件集成技术的不断发展,苈螺烯有望成为实现高发光效率与高圆偏振发光不对称因子协同提升的重要分子平台,并在下一代手性光电器件领域发挥重要作用。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址:[\(http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****)(2024****为文章稿号)。

参 考 文 献:

- [1] Lian N X, Huang G B, Tian K *et al.* Supramolecular Structure and Circularly Polarized Luminescence Property of Chiral Perylene Diimide Derivatives [J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2025,46(6):1075-1081.
- [2] Zhang Y M, Deng Y J, Wang *et al.* Tetradentate Pt(II)-based Circularly Polarized Luminescent Materials for Deep Red/Near-infrared Electroluminescence [J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2025,46(11):2036-2045.
- [3] Pei Z, Yan L H, Feng C C. Recent advances in preparation and applications of white circularly polarized luminescent materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2025,54(19):8534-8554.
- [4] Günther K, Grabicki N, Battistella *et al.* An All-Organic Photochemical Magnetic Switch with Bistable Spin States [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022,144(19):8707-8716.
- [5] Ahn J, Choi W, Lee *et al.* Chirality amplification in semiconductors for advanced optoelectronics [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2026,55(1):400-432.
- [6] Guido C A, Zinna F, Pescitelli G. Quantum Chemistry Calculations of Circularly Polarized Luminescence (CPL): From Spectral Modeling to Molecular Design [J]. *Chem. Rev.*, 2025,125(21):10492-10656.
- [7] Shen Y, Chen C F. Helicenes: Synthesis and Applications [J]. *Chem. Rev.*, 2011,112(3):1463-1535.
- [8] Mori T. Chiroptical Properties of Symmetric Double, Triple, and Multiple Helicenes [J]. *Chem. Rev.*, 2021,121(4):2373-2412.
- [9] Gingras M. One hundred years of helicene chemistry. Part 3: applications and properties of carbohelicenes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013,42(3):1051-1095.
- [10] Gingras M. One hundred years of helicene chemistry. Part 1: non-stereoselective syntheses of carbohelicenes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013,42(3):968-1006.
- [11] Gingras M, Félix G, Peresutti R. One hundred years of helicene chemistry. Part 2: stereoselective syntheses and chiral separations of carbohelicenes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013,42(3):1007-1050.
- [12] Zheng S Y, Liu G F. Hierarchical Self-Assembly Promoted Circularly Polarized Luminescence Enhancement and Handedness Inversion of Metal-Organic Helicate [J]. *CCS Chem.*, 2024,6(9):2198-2209.
- [13] M. T, Figueira-Duarte, Klaus M. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics [J]. *Chem. Rev.*, 2011,111(11):7260-7314.
- [14] Feng X, Wang X H, Carlet *et al.* Aggregation behaviour of pyrene-based luminescent materials, from molecular design and optical properties to application [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2023,52(19):6715-6753.
- [15] Feng X, Li S L, Li J *et al.* Beyond the Sum of Its Parts: Alkyl-Chain Engineering Unlocks Dopant-Free Pyrene-Based Antenna Molecules for Efficient Perovskite Solar Cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026,65(17):e2660254.
- [16] Bam R, Yang W L, Longhiet *et al.* Four-Fold Alkyne Benzannulation: Synthesis, Properties, and Structure of Pyreno[a]pyrene-Based Helicene Hybrids [J]. *Org. Lett.*, 2019,21(21):8652-8656.
- [17] Feng X, Hu J Y, Redshaw *et al.* Functionalization of Pyrene To Prepare Luminescent Materials—Typical Examples of Synthetic Methodology [J]. *Chem. Eur. J.*, 2016,22(34):11898-11916.
- [18] Dewar M J S, Dennington R D. DEWAR-PI study of electrophilic substitution in selected polycyclic fluoranthene hydrocarbons [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002,124(11):3804-3808.

- [19] Cerfontain H, Laali K, Lambrechts H J A. Aromatic sulfonation 86. Sulfonation of pyrene, 1-methylpyrene and perylene [J]. *Chemische Berichte*, 2010,102(4):210-214.
- [20] Luo J Y, Xu X M, Mao R X et al. Curved Polycyclic Aromatic Molecules That Are π -Isoelectronic to Hexabenzocoronene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012,134(33):13796-13803.
- [21] Chen Z, Guo W C, Chen C F. Recent advances in the synthesis of multiple helicenes [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2025, 23(33):7501-7520.
- [22] Newman M S, Wolf M. A New Synthesis of Benzo(c)phenanthrene: 1,12-Dimethylbenzo(c)phenanthrene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74(13):3225 - 3228.
- [23] Pun S H, Cheung K M, Yang D Y et al. A Near-Infrared Absorbing and Emissive Quadruple Helicene Enabled by the Scholl Reaction of Perylene [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022,61(8):e202113203.
- [24] Yu W X, Yang C Y, Feng X et al. Scholl cyclization of [6]helicenes into negatively curved hexa[7]circulenes [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2025,36(11):110939.
- [25] Wu H, Qiu Z J, Wen G Z et al. Laterally π -Extended Polyhelicenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025,147(47):43842-43849.
- [26] Tanaka K, Kamisawa A, TSuda et al. Rh-Catalyzed Synthesis of Helically Chiral and Ladder-Type Molecules via [2 + 2 + 2] and Formal [2 + 1 + 2 + 1] Cycloadditions Involving C-C Triple Bond Cleavage [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007,129(40):12078 - 12079.
- [27] Zhu Z, Wang T, L A Mariano et al. Chiral Dysprosium-[7]Helicene Macrocycles Showing Record Single-Molecule Magnet Properties in the Lanthanide - Helicene Family [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025,147(46):42815 - 42824.
- [28] Li S Y, Yan S, Liu Z Z et al. Enantioselective homologation of helical architectures from fluorenones to phenanthrenones with enhanced circular dichroism [J]. *Nat. Commun.*, 2025,16(1):9083.
- [29] Liu W, Qin T R, Xie W S et al. Enantioselective Synthesis of Azahelicenes through Organocatalyzed Multicomponent Reactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023,62(27):e202303430.
- [30] Li Y P, Li Z Q, Zhou B Y et al. Chiral Spiro Phosphoric Acid-Catalyzed Friedel - Crafts Conjugate Addition/Enantioselective Protonation Reactions [J]. *ACS Catal.*, 2019,9(7):6522-6529.
- [31] Hasebe K, Itami K, Ito H. Synthesis, Structures, and Properties of Polybenzo [n] spirenes with Carbon-Based Polyspiroconjugation [J]. *Org. Lett.*, 2025,27(42):11832-11836.
- [32] Liu P P, Li Y T, Wu M X et al. Double [5]carbohelicene: facile synthesis, chiroptical properties, isomerization study, and lasing application [J]. *Sci. Chi. Chem.*, 2024,68(1):233-240.
- [33] Gao L, Su C, Du X X et al. FAD-dependent enzyme-catalysed intermolecular [4+2] cycloaddition in natural product biosynthesis [J]. *Nat. Chem.*, 2020,12(7):620-628.
- [34] Frogley B J, Wright L J. A Metallaanthracene and Derived Metallaanthraquinone [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016,56(1):143-147.
- [35] Wu Y F, Zhang L, Zhang Q Y et al. Multiple [n]helicenes with various aromatic cores [J]. *Org. Chem. Front.*, 2022,9(17):4726-4743.
- [36] Carmen D. Tackling flow chemistry scale-up [J]. *C&EN Glob. Enter.*, 2018,96(11):10.
- [37] Bédard A C, Vlassova A, A CHernandez-Perez et al. Synthesis, Crystal Structure and Photophysical Properties of Pyrene - Helicene Hybrids [J]. *Chem. Eur. J.*, 2013,19(48):16295-16302.
- [38] Crawford A G, Dwyer A D, Liu Z Q et al. Experimental and Theoretical Studies of the Photophysical Properties of 2- and 2,7-Functionalized Pyrene Derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011,133(34):13349-13362.
- [39] Martin R H, Marchant M J. Thermal racemisation of hepta-, octa-, and nonahelicene : Kinetic results, reaction path and experimental proofs that the racemisation of hexa- and heptahelicene does not involve an intramolecular double diels-alder reaction [J]. *Tetrahedron*, 1974,30(2):347-349.
- [40] Buchta M, Rybáček J, AJančářík et al. Chimerical Pyrene-Based [7]Helicenes as Twisted Polycondensed Aromatics [J]. *Chem. Eur. J.*, 2015,21(24):8910-8917.
- [41] Feng X. *Pyrene-Based Advanced Luminescence Materials-Synthesis, Structure and Application* [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2016.
- [42] Kamikawa K, Den H, ATsurusaki et al. Synthesis of Substituted Helicenes by Ir-Catalyzed Annulative Coupling of Biaryl-carboxylic Acid Chlorides with Alkynes [J]. *B Chem Soc Jpn*, 2018,91(7):1069-1074.

- [43] Tonkoglazova D I, Oryabinskaya L M, A ASherbatykh *et al.* The synthesis and crystal structure of pH-sensitive fluorescent pyrene-based double aza- and diaza[4]helicenes [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2022,20(13):2704-2714.
- [44] K-iYamashita, Nakamura A, M AHossain *et al.* Oxidative Intramolecular C – C Bond Formation Reaction of 1,2-Bis(pyren-2-yl) benzene: Synthesis and Characterization of Benzodiphenylpentaphene [J]. *B Chem Soc Jpn*, 2015, 88(8): 1083-1085.
- [45] Islam M R, Nishinaga T, KHirabayashiet *al.* Oxidative Intramolecular C – C Bond Formation Reactions of 1,2-Diarylbenzenes: Syntheses of Highly Conjugated Double-Bridged Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. *Synth.*, 2021,54(02): 383-392.
- [46] Coventry D N, Batsanov A S, Goeta A E *et al.* Selective Ir-catalysed borylation of polycyclic aromatic hydrocarbons: structures of naphthalene-2,6-bis(boronate), pyrene-2,7-bis(boronate) and perylene-2,5,8,11-tetra(boronate) esters [J]. *Chem. Commun.*, 2005,(16):2172-2174.
- [47] Hossain M A, K-iYamashita, KHirabayashiet *al.* Thiophene-Fused Dinaphthopentaphenes: Versatile Applications of 1,2-Bis(pyren-2-yl)aromatics in the Synthesis of π -Expanded Molecules [J]. *Chem. Select*, 2017,2(16):4343-4348.
- [48] Hu Y B, Paternò G M, Wang X Y *et al.* π -Extended Pyrene-Fused Double [7]Carbohelicene as a Chiral Polycyclic Aromatic Hydrocarbon [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019,141(32):12797-12803.
- [49] Pun S H, Wen E C H, Xia Z M *et al.* Reactivity, Regioselectivity, and Synthetic Application of 2-Pyrenyl Units in Scholl Reactions [J]. *CCS Chem*, 2023,5(9):2069-2077.
- [50] Li Y J, Zhou W X, Shen H *et al.* X-Shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Optical Properties and Tunable Assembly Ability [J]. *CHEM-ASIAN J*, 2019,14(3):491-498.
- [51] Chalifoux W A, Sitaula P, R JMalone *et al.* π -Extended Helical Nanographenes: Synthesis and Photophysical Properties of Naphtho[1,2-a]pyrenes [J]. *EUR J ORG CHEM*, 2022,2022(17):e202101466.
- [52] Hu J-Y, Feng X, APaualet *et al.* Synthesis, Structural, and Photophysical Properties of the First Member of the Class of Pyrene-Based [4]Helicenes [J]. *EUR J ORG CHEM*, 2013,2013(26):5829-5837.
- [53] Wang C Z, Kihara R, Feng X *et al.* Synthesis, Structure and Photophysical Properties of Pyrene – based [5]Helicenes: an Experimental and Theoretical Study [J]. *Chem. Select*, 2017,2(4):1436-1441.
- [54] Hu J-Y, Paudel A, NSeto *et al.* Pyrene-cored blue-light emitting [4]helicenes: synthesis, crystal structures, and photophysical properties [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2013,11(13):2186-2197.
- [55] Yang G, Liu K Y, Cao J Y *et al.* A comparative study on optical properties of pyrene-fused [4]helicenes and vinyl precursors [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2024,305123529.
- [56] Moriguchi T, Higashi M, DYakeya *et al.* Synthesis, characterization and air stable semiconductor properties of thiophene-condensed pyrene derivatives [J]. *J. Mol. Struct.*, 2017,1127413-418.
- [57] Sharma A K, Gowdahalli K, MGimboret *et al.* Synthesis, Microsome-Mediated Metabolism, and Identification of Major Metabolites of Environmental Pollutant Naphtho[8,1,2-ghi]chrysene [J]. *Chem. Res. Toxicol.*, 2008,21(5):1154-1162.
- [58] Swain A K, Radacki K, HBraunschweig *et al.* Pyrene-Fused [7] Helicenes Connected Via Hexagonal and Heptagonal Rings: Stereospecific Synthesis and Chiroptical Properties [J]. *J. Org. Chem.*, 2022,87(2):993-1000.
- [59] Swain A K, Kolanji K, CStapper *et al.* C2- and C1-Symmetric Configurationally Stable Pyrene-Fused [5]Helicenes Connected via Hexagonal and Heptagonal Rings [J]. *Org. Lett.*, 2021,23(4):1339-1343.
- [60] Swain A K, Ravat P. Pyrene bridged double[7]helicene embedded with a heptagonal ring [J]. *Org. Chem. Front.*, 2023,10(15):3714-3725.
- [61] Ozaki K, Kawasumi K, MShibata *et al.* One-shot K-region-selective annulative π -extension for nanographene synthesis and functionalization [J]. *Nat. Commun.*, 2015,6(1):6251.
- [62] Swain A K, Radacki K, HBraunschweig *et al.* Helically twisted nanoribbons via stereospecific annulative π -extension reaction employing [7]helicene as a molecular wrench [J]. *Chem. Sci.*, 2024,15(30):11737-11747.
- [63] Gao J W, Chen G F, Wang C X *et al.* Asymmetric Saddle-Shaped Nanographenes Integrating Helicene and Heptagon Motifs: Synthesis and Chiroptical Properties [J]. *Org. Lett.*, 2026,28(11):3480-3485.
- [64] Borrisov B, Beneventi G M, Fu Y B *et al.* Deep-Saddle-Shaped Nanographene Induced by Four Heptagons: Efficient Synthesis and Properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024,146(40):27335-27344.
- [65] Morohashi S, Zhou L J, KKanemoto *et al.* Hexadehydro Diels – Alder/Alkynyliodonation Cascade: A Highly Regioselective Entry to Polycyclic Aromatics [J]. *Org. Lett.*, 2025,27(16):4269-4274.

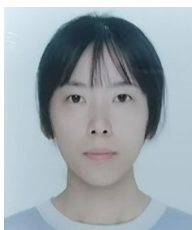
- [66] Li J, Chen H H, Wang Yet *al.* Precise Synthesis of Pyrene-Based Molecular Nanocarbons Driven by Dehydro-Diels – Alder Reactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(45):42032-42041.
- [67] Popp D, Elbert S M, CBarwiget *al.* Palladium-Catalyzed Cyclization of a Peryne Precursor to Higher Pyrenylenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(19):e202219277.
- [68] Shao X Q, Sugranyes A R, JRodrigalvarezet *al.* Carbamate-Directed peri-C-H Alkynylation: Application to the Synthesis of Zethrenes and Pyranthrenes [J]. *Chem. Eur. J.*, 2026, 4(5):e70277.
- [69] Qian C G, Xiao B. 4,5-Disubstituted pyrenes from phenangermoles [J]. *Org. Chem. Front.*, 2023, 10(3):640-644.
- [70] Murai M, Hosokawa N, Roy Det *al.* Bismuth-catalyzed synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with a phenanthrene backbone via cyclization and aromatization of 2-(2-arylphenyl) vinyl ethers [J]. *Org. Lett.*, 2014, 16(16):4134-4137.
- [71] Desai D, Sharma A K, Lin J-Met *al.* Synthesis, in Vitro Metabolism, Cell Transformation, Mutagenicity, and DNA Ad-
duction of Dibenzo[*c,mno*]chrysene [J]. *Chem. Res. Toxicol.*, 2002, 15(7):964-971.
- [72] Sharma A K, Krzeminski J, DDesaiet *al.* Synthesis of Dihydrodiol Metabolites of Naphtho[8,1,2-*GHI*]Chrysene and
Dibenzo[*C,MNO*]Chrysene [J]. *Polycycl Aromat Comp*, 2003, 23(3):297-305.
- [73] Kawade R K, Hu C W, Dos Santoset *al.* Phenalenannulations: Three-Point Double Annulation Reactions that Convert
Benzenes into Pyrenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 132(34):14458-14463.
- [74] Chalifoux W A, Sitaula P, R JMaloneet *al.* Extended Helical Nanographenes: Synthesis and Photophysical Properties of
Naphtho[1,2-*a*]pyrene [J]. *EUR J ORG CHEM*, 2022, 2022(17):e202101466.
- [75] Yin J L, You J S. Concise Synthesis of Polysubstituted Carbohelicenes by a C–H Activation/Radical Reaction/C–H Acti-
vation Sequence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(1):302-306.
- [76] Wallerius C, Erdene-Ochir O, Doeselar E Vet *al.* Quadruple[6]Helicene Featuring Pyrene Core: Unraveling Contorted
Aromatic Core with Larger Effective Conjugation [J]. *Precis Chem.*, 2024 2(9):488-494.
- [77] Li Y J, Jia Z Y, Xiao S Qet *al.* A method for controlling the synthesis of stable twisted two-dimensional conjugated mole-
cules [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 711637.
- [78] PeurifoySamuel R., SistoThomas J., Fay Ngét *al.* Dimensional Control in Contorted Aromatic Materials [J]. *Chem.
Rec.*, 2019, 19(6):1050-1061.
- [79] Li Y, Liang J, Fu Set *al.* Full-color-tunable chiral aggregation-induced emission fluorophores with tailored propeller chi-
rality and their circularly polarized luminescence [J]. *Aggregate*, 2024, 5(6):e613.
- [80] Jiang J, Ye Z, Zhang Set *al.* α -Helix-Driven Regulation of Aqueous Circularly Polarized Luminescence in Homopolypep-
tide Self-Assembly [J]. *Aggregate*, 2025, 6(10):e70123.
- [81] Tong X, Wang J, Wei Met *al.* High-Performance Optical Stimuli-Responsive Circularly Polarized Luminescence Induced
by Chiral CsPbBr₃ Nanoparticles in Achiral MOFs [J]. *Aggregate*, 2025, 6(11):e70188.
- [82] Zhang W, Liu M Q, Luo Y. Chiral Amplification and Regulation: Design and Applications of Circularly Polarized Lumi-
nescence-Active Materials Derived From Macrocyclic Compounds [J]. *Aggregate*, 2025, 6(6):e70039.



林洁瑜(2000—),女,广东新会人,硕士
研究生,2026年于广东工业大学获
得硕士学位,主要从事有机小分子结
构与光电性质的研究。
E-mail: linjieyu9357@163.com。



冯星(1985—),男,湖南衡阳人,博士
研究生,教授,2013年于日本佐贺大
学获得博士学位,主要有机光电材料、
有机圆偏振发光材料的设计合成及激
发态调控。
E-mail: hyxhn@sina.com



陈俊如(1994-),女,湖北武汉人,博士
研究生,特聘副教授,2020年于中山
大学获得博士学位,主要从事长寿命
有机磷光材料的机理与应用研究。
E-mail: comejcr@gdut.edu.cn