

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-18

## 基于螺烯结构单元的手性纳米石墨烯圆偏振发光研究进展

杨 娜<sup>#1,2</sup>, 张永亮<sup>#1</sup>, 石佳欣<sup>#1</sup>, 沈程硕<sup>\*1,2</sup>

(1. 浙江理工大学 化学化工学院, 浙江 杭州 311121;

2. 浙江理工大学 嵊州研究院, 浙江 嵊州 312400)

**摘要:** 手性纳米石墨烯作为一类具有原子级精准结构的共轭纳米碳材料,兼具石墨烯优异的光电性能与手性分子独特的圆偏振光学特性,在圆偏振发光(CPL)器件、手性传感、生物成像、量子信息等前沿领域具备重要应用潜力。螺烯凭借其固有螺旋共轭结构、螺旋手性特征,成为构筑高性能手性纳米石墨烯的核心结构单元,可有效突破传统平面纳米石墨烯无手性、手性掺杂体系稳定性差、不对称因子低等瓶颈。本文系统综述了基于螺烯结构单元的手性纳米石墨烯的最新研究进展,重点阐述螺烯基手性纳米石墨烯的结构构筑策略、圆偏振发光性能调控机制,归纳不同螺烯拓扑结构、共轭延伸程度对手性纳米石墨烯CPL不对称因子、荧光量子产率的影响。并总结其在手性光电器件等领域的应用现状,分析当前研究中存在的手性拆分成本高、固相聚集猝灭、CPL性能协同优化不足等关键问题,并对未来手性纳米石墨烯领域的发展进行展望。

**关键词:** 螺烯; 手性纳米石墨烯; 圆偏振发光; 共轭调控; 光电性能

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260226

CSTR: 32170.14.CJL.20260226

## Recent Advances in Circularly Polarized Luminescence from Helicenes-Based Chiral Nanographenes

YANG Na<sup>#1,2</sup>, ZHANG Yongliang<sup>#1</sup>, SHI Jiaxin<sup>#1</sup>, SHEN Chengshuo<sup>\*1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310000;

2. Zhejiang Sci-Tech University Shengzhou Innovation Research Institute, Shengzhou 312400)

\* Corresponding Author, E-mail: shenchengshuo@zstu.edu.cn

**Abstract:** As a class of conjugated nanocarbon materials with atomically precise structures, chiral nanographenes integrate the excellent optoelectronic properties of graphene and the unique circularly polarized optical characteristics of chiral molecules, thus holding great application potential in cutting-edge fields such as circularly polarized luminescence (CPL) devices, chiral sensing, biological imaging and quantum information. Benefiting from the inherent helical conjugated framework and chiral features, helicenes have served as the core building blocks for constructing high-performance chiral nanographenes, effectively overcoming the bottlenecks of traditional planar nanographenes including intrinsic achirality, poor stability of chiral doping systems and low luminescence dissymmetry factors. This paper systematically reviews the latest research advances in helicene-based chiral nanographenes. It mainly elaborates on the structural construction strategies and CPL modulation mechanisms of helicene-based chiral nanographenes, and summarizes how diverse helicene topologies and conjugated extension degrees affect the CPL dissymmetry factor and fluorescence quantum yield of chiral nanographenes. Furthermore, the current application status of such materials in chiral optoelectronic devices is summarized. Several critical challenges are also discussed, including high cost of chiral resolution, solid-state aggregation-caused quenching, and the difficulty in synergistically optimizing multiple CPL performances. Finally, the future development prospects of chiral nanographene research are outlooked.

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目:

The authors gratefully acknowledge the support for this research from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22561160131) and the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. LY23B040003).

#: 为共同第一作者

**Keywords:** helicenes; chiral nanographene; circularly polarized luminescence; conjugation modulation; optoelectronic properties

## 1 引 言

手性是自然界普遍存在的本征对称破缺现象,广泛存在于从微观粒子、生物大分子蛋白质到宏观的海螺螺旋甚至星系团等各个物理层级中<sup>[1]</sup>。手性有机分子因其空间立体结构的不对称性,可与偏振光产生特异性相互作用,进而产生圆二色性(CD)、圆偏振发光(CPL)等独特的手性光学响应<sup>[2-3]</sup>。近年来,CPL技术凭借独特的手性光学优势,在三维立体显示、柔性发光器件、活体生物手性成像、手性药物识别、高端信息加密、量子光源调控等前沿领域展现出广阔的应用前景<sup>[4-6]</sup>。因此,开发兼具优异发光性能与高效圆偏振发光特性的手性功能材料,具有重要的科学研究价值与实际应用意义。

圆偏振发光(CPL)是手性发光分子在光激发下,电子由基态跃迁到激发态,当以辐射跃迁方式回到基态时,对左旋、右旋圆偏振光表现出不同发射强度的光学现象,可直观表征分子的激发态手性。发光不对称因子( $g_{lum}$ )与荧光量子产率( $\Phi$ )是评价材料CPL性能的两项核心定量参数<sup>[7]</sup>。圆偏振发光不对称因子 $g_{lum}$ 用于衡量发射光的圆偏振强弱,定义式为

$$g_{lum} = \frac{2(I_L - I_R)}{I_L + I_R} \\ = 4\cos\theta \frac{|m||\mu|}{|m|^2 + |\mu|^2}$$

$I_L$ 、 $I_R$ 分别代表材料发射的左旋、右旋圆偏振光强度, $m$ 为磁偶极跃迁矩, $\theta$ 为电、磁偶极矩夹角。该参数由分子的磁跃迁偶极矩 $m$ 与电跃迁偶极矩 $\mu$ 共同决定。发光不对称因子 $g_{lum}$ 的取值范围为 $-2 \leq g_{lum} \leq 2$ ,其绝对值越趋近于2,表明材料的圆偏振发光不对称程度越高。荧光量子产率 $\Phi$ 用于表征材料将吸收能量转化为发光光子的效率<sup>[8]</sup>,计算公式为:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

荧光量子产率 $\Phi$ 与圆偏振发光不对称因子 $g_{lum}$ 天然存在此消彼长的制衡关系,核心根源是电跃迁偶极矩 $\mu$ 对两项性能存在完全相反的优化需求。高量子产率需要更大的辐射跃迁速率 $k_r$ ,强

辐射跃迁能力高度依赖于大的电跃迁偶极矩 $\mu$ ;然而,大的 $|g_{lum}|$ 值则要求电跃迁偶极矩 $\mu$ 相对较小。追求高发光效率时,需强化电跃迁偶极矩,然而会削弱圆偏振发光不对称度;提升 $|g_{lum}|$ 值则需要放大磁跃迁偶极矩并抑制电跃迁偶极矩,分子辐射跃迁能力会下降,最终造成荧光量子产率降低。如何同时实现高的发光不对称因子和高的荧光量子产率是设计合成手性光学功能分子的重点所在。

纳米石墨烯是尺寸介于1~100 nm的芳香共轭碳纳米结构,具备带隙可调、荧光性能优异、载流子迁移率高、化学稳定性良好等诸多优势,近年来已成为备受关注的有机光电功能材料之一<sup>[9-10]</sup>。但传统平面型纳米石墨烯分子结构高度对称,不具备本征手性,无法产生原生的圆偏振发光效应,极大限制了其在手性光学领域的应用场景。将手性结构单元引入纳米石墨烯共轭骨架,能够有效打破几何对称性约束,赋予材料优异的本征圆偏振发光性能<sup>[11]</sup>。十余年来,手性纳米石墨烯的精准合成技术取得了迅猛发展。通过引入手性单元,利用传统“自下而上”的合成方法或者近年来广泛使用的Scholl氧化关环以及偶联反应,研究人员在原子精度上构筑了尺寸、形状、边缘拓扑结构高度可控的手性纳米石墨烯<sup>[12-13]</sup>。其中,螺烯作为一类由苯环邻位耦合而成的螺旋状非平面共轭分子,因其独特的螺旋扭曲空间拓扑结构和优异的螺旋手性,成为了构筑手性纳米石墨结构的经典基元<sup>[14-15]</sup>。将螺烯单元引入纳米石墨烯体系后,其螺旋扭曲构型可诱发角动量的空间不对称分布,进而使材料产生显著的圆偏振发光信号;同时,螺烯的空间位阻效应能够有效抑制分子间紧密的 $\pi$ - $\pi$ 堆积,缓解聚集诱导荧光淬灭效应,为实现高效固态圆偏振发光提供了可靠的结构保障。

尽管螺烯骨架的强空间扭曲能够诱导产生较大的磁跃迁偶极矩,有利于提升发光不对称因子,但这类类弹簧式的扭曲结构在激发态下极易发生剧烈的几何构型弛豫,激发态能量会通过低频分子振动以非辐射跃迁途径大量耗散,最终造成材料荧光量子产率偏低。因此,如何通过精密的分

子拓扑构型设计、前线分子轨道调控、杂原子掺杂等策略,在保留高发光不对称因子的基础上同步提升荧光量子产率,并将发光光谱拓展至生物成像领域极具应用价值的近红外一区(NIR-I)与近红外二区(NIR-II),已然成为当前手性纳米石墨烯领域的重要研究方向。

本文聚焦于螺烯基手性纳米石墨烯材料,系统梳理了近十年内手性纳米石墨烯领域的分子设计、合成构筑方法、圆偏振发光性能调控策略及应用进展,揭示分子结构和圆偏振发光性能之间的构效关系。同时归纳当前领域面临的发展瓶颈,为新型高性能螺烯基手性纳米石墨烯发光材料的设计与开发提供参考。

## 2 具有圆偏振发光的螺烯基手性纳米石墨烯的构筑策略

在近年来的研究报道中,基于螺烯单元手性纳米石墨烯的构筑一般是以手性螺烯分子为前驱体,通过氧化环化、稠合延伸、骨架修饰等精准合成手段,实现共轭体系的平面拓展与手性结构的保留,最终构筑结构精准、手性稳定的手性纳米石墨烯。为获得优异的圆偏振发光,研究人员针对性地对手性纳米石墨烯分子结构的“发光中心”和“手性中心”进行筛选匹配,陆续合成了一系列新型手性纳米石墨烯体系,主要包括螺烯骨架内嵌型手性纳米石墨烯、多螺烯功能化手性纳米石墨烯、双层螺旋型纳米石墨烯、含非六元环拓扑缺陷的超螺烯,以及各类杂原子掺杂型手性纳米石墨烯。

### 2.1 骨架螺烯嵌入型手性纳米石墨烯

以螺烯结构单元作为手性核心,经由外围芳香环氧化稠合实现共轭骨架延伸,是合成骨架螺烯嵌入型手性纳米石墨烯的成熟策略。该策略在保留螺烯固有螺旋手性的基础上,对平面共轭体系进行拓展,实现手性中心与发光共轭骨架的一体化构筑。2018年 Campaña 课题组以[7]螺烯为中心首次合成了全共轭扩展的手性纳米石墨烯 NG1(图 1a)<sup>[16]</sup>。该分子以[7]螺烯为中心,通过外围共轭延伸构筑出三个类六苯并蒽(HBC)结构单元,分别承担手性诱导与发光功能,成功实现手性纳米石墨烯的圆偏振发光,其发光不对称因子达到了  $2 \times 10^{-3}$  级别。随后, Tanaka 和 Narita 课题组以 HBC 为发光核,借助[2+2+2]环化和 Scholl 氧化

关环策略,分别对[5]螺烯、[7]螺烯和[9]螺烯进行共轭拓展,合成了一系列螺烯嵌入型手性纳米石墨烯<sup>[17-18]</sup>。该类手性纳米石墨烯表现出优异的圆偏振发光性能,其中基于[9]螺烯骨架共轭衍生的 NG4 手性光学性质得到了量级的提升,发光不对称因子  $|g_{lum}|$  可达  $7.4 \times 10^{-3}$ ,荧光量子产率为 0.41(图 1b)。上述研究报道充分证实,在纳米石墨烯中引入螺烯手性结构单元是构筑高性能圆偏振发光材料的可行策略。

花作为一种性能优异的发光中心,被广泛应用于手性纳米石墨烯的构筑。Wu 课题组将发光中心花和 HBC 结合,通过 Diels - Alder 环化反应和 Scholl 氧化关环策略构筑了以[7]螺烯为手性中心的大共轭纳米石墨烯(图 1c)<sup>[19]</sup>。该类手性纳米石墨烯的荧光发射显著红移,覆盖红色-近红外发光区域,最高荧光量子产率可达 0.319,同时展现出优异的圆偏振发光性能,其中 NG5 的发光不对称因子  $|g_{lum}|$  可达  $4.5 \times 10^{-3}$ 。另外,该系列手性纳米石墨烯的最大发射波长可达到 1010 nm,为近红外区域发光手性纳米石墨烯的设计合成提供了思路。

花二酰亚胺(PDI)具有摩尔吸光系数大、荧光量子产率高、化学与热稳定性优异等突出特点,同时具备典型的 n 型半导体传输特性,是有机光电领域极具代表性的受体型荧光发色团<sup>[20]</sup>。近年来,研究人员将螺烯单元和 PDI 单元结合,以螺烯作为手性源,将固有螺旋手性高效传递至 PDI 大共轭发色团,通过分子内激子耦合显著放大可见光区手性光学响应。2014 年 Nuckolls 课题组首次将螺烯与 PDI 融合,构筑螺旋型 PDI 受体材料,并成功应用于有机光伏器件,开启了 PDI-螺烯手性光电材料的研究热潮<sup>[21]</sup>。随后该课题组进一步通过偶联和氧化关环策略,制备了内嵌螺烯结构单元的纳米带,实现了手性放大<sup>[22-23]</sup>。2020 年王朝晖课题组利用 PDI 桥联两个[8]螺烯结构单元,成功构筑了超螺烯手性纳米石墨烯结构 NG7(图 2),实现了红光波段的圆偏振发光<sup>[24]</sup>。2023 年 Würthner 课题组分别以[5]螺烯和[6]螺烯为手性中心,通过 Pd 催化的[3+3]环化反应稠合了双萘酰亚胺结构单元,开发了高性能手性纳米石墨烯 NG8(图 2),该手性纳米石墨烯分子展现出优异的红光圆偏振发光性能,荧光量子产率高达 0.73<sup>[25]</sup>。

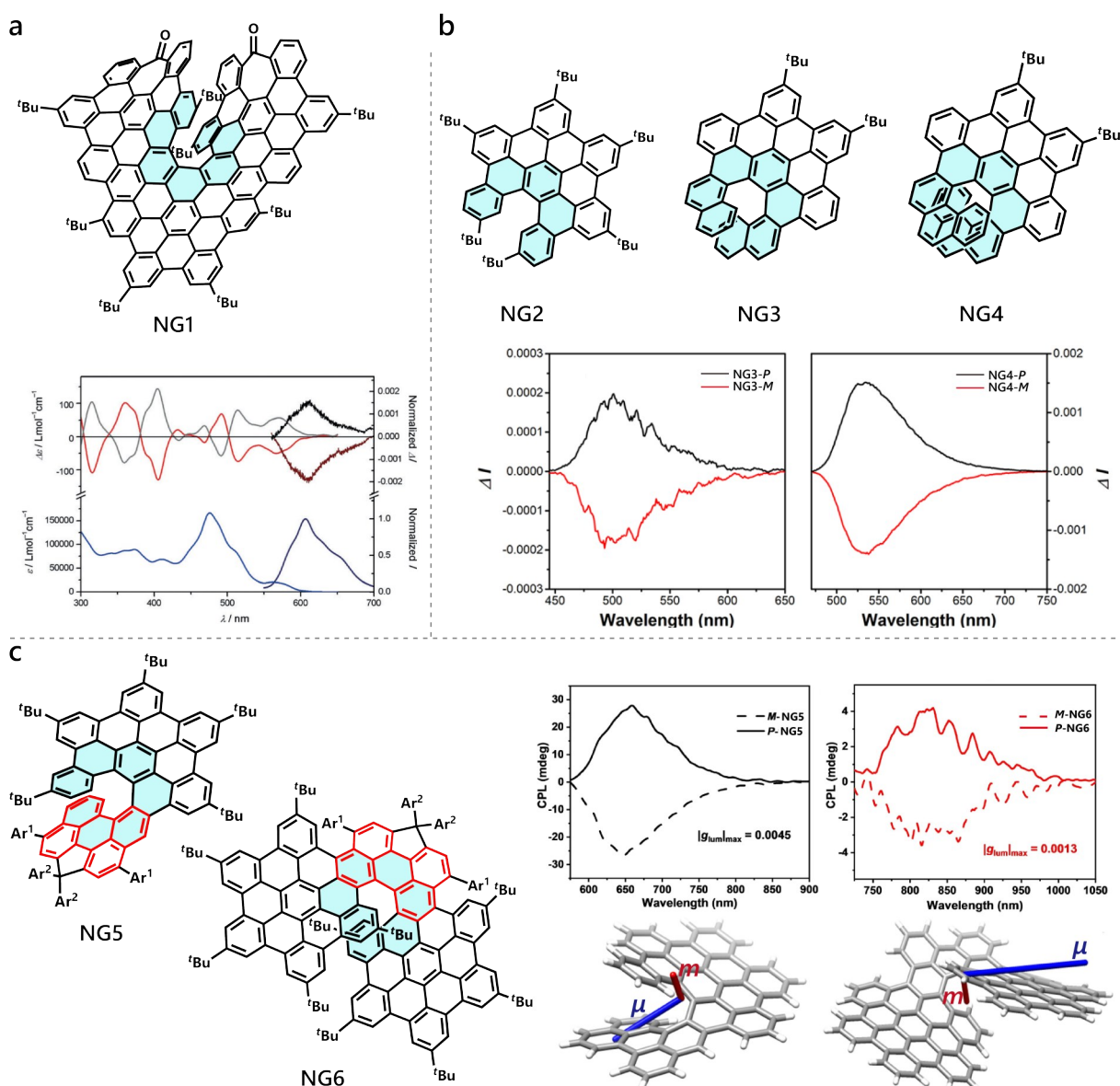


图 1(a) 骨架螺烯嵌入型手性纳米石墨烯 NG1 的结构和其手性光学光谱( $c = 5 \times 10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 490$  nm)。(b) 基于[5]螺烯、[7]螺烯和[9]螺烯的手性纳米石墨烯和圆偏振发光光谱( $c = 1 \times 10^{-5}$  M, THF,  $\lambda_{\text{exc}} = 380$  nm)。(c) 以花和 HBC 为发光中心的螺旋手性纳米石墨烯及相应的圆偏振发光光谱( $c = 2 \times 10^{-5}$  M, toluene,  $\lambda_{\text{exc}} = 561$  nm)。

Fig. 1 (a) Helicene-based chiral nanographene NG1 and the UV-vis absorption spectrum, fluorescence spectrum, CD spectra and CPL spectra ( $c = 5 \times 10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 490$  nm). (b) Structures of NG2 based on [5] helicene, NG3 based on [7] helicene and NG4 based on [9] helicene, and the corresponding CPL spectra ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M, THF,  $\lambda_{\text{exc}} = 380$  nm). (c) Perylene-embedded chiral nanographenes NG5 and NG6, and the corresponding CPL spectra ( $c = 2 \times 10^{-5}$  M, toluene,  $\lambda_{\text{exc}} = 561$  nm).

将螺烯结构单元嵌入纳米石墨烯共轭骨架中,可依托螺烯本征的  $P/M$  螺旋手性,实现手性信息向大  $\pi$  共轭体系的传递;同时借助纳米石墨烯较强的跃迁偶极矩,实现手性光学信号显著放大,这也是螺烯嵌入型纳米石墨烯产生圆偏振发光的核心机理。但是,该类分子面临着高发光不对称因子与高荧光量子产率难以兼顾的固有矛盾。分子扭曲程度越高,手性光学响应越强,但非辐射跃

迁加剧导致荧光效率下降。因此,设计新型拓朴空间骨架结构,实现电跃迁偶极矩和磁跃迁偶极矩的高效协同耦合,是构筑高性能圆偏振发光手性纳米石墨烯的关键。

## 2.2 多螺烯手性纳米石墨烯

构筑高性能圆偏振发光手性纳米石墨烯的核心关键,在于实现结构手性和电子光学性质之间的精准平衡。为进一步优化手性光学响应性能,

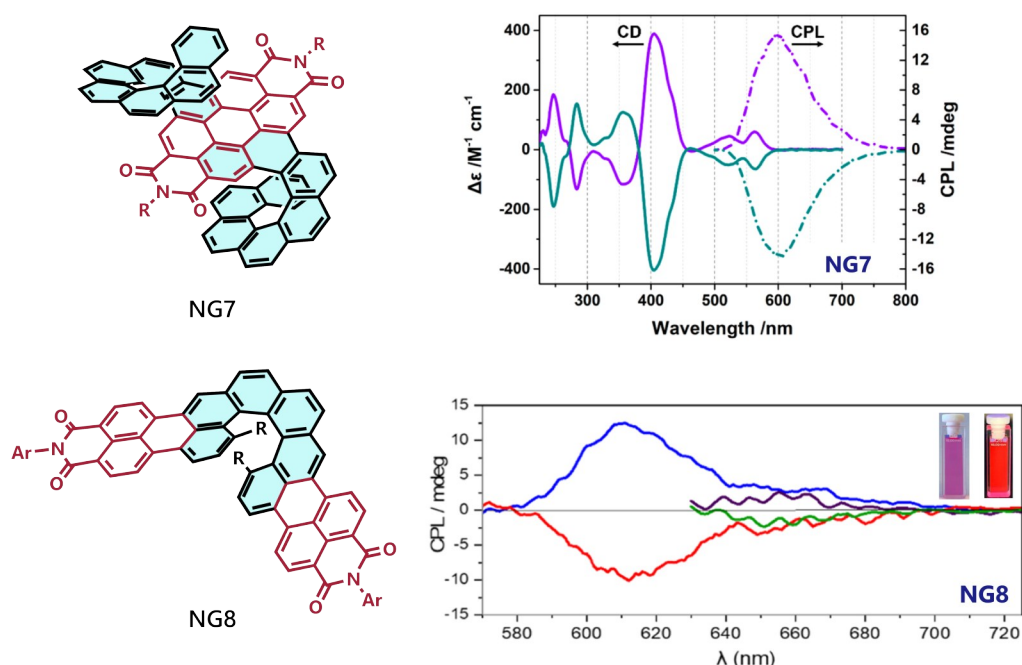


图2 以茚二酰亚胺为发色团的螺旋纳米石墨烯 NG7 和其手性光谱 ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 360$  nm), (上); 以萘酰亚胺为发光中心的手性纳米石墨烯 NG8 和其圆偏振发光光谱 ( $c = 1 \times 10^{-6}$  M,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 581$  nm), (下)。

Fig. 2 Perylene diimide-embedded chiral nanographene NG7 and the CD spectra and CPL spectra ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 360$  nm), (top); Naphthalimide embedded chiral nanographene NG8 and the CPL spectra ( $c = 1 \times 10^{-6}$  M,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 581$  nm), (bottom).

研究人员尝试在纳米石墨烯骨架中嵌入两个及以上的螺旋手性单元,通过多手性中心的长程协同激发,结合多螺旋构型的空间耦合与手性叠加效应,实现圆偏振发光信号的有效放大。2018年 Tanaka 课题组利用 Rh 催化的 [2+1+2+1] 环化反应,成功合成了含双[6]螺烯结构的手性纳米石墨烯 NG9 (图 3)<sup>[26]</sup>。该纳米石墨烯分子的荧光量子

产率可达 0.75,但发光不对称因子却仅为  $0.75 \times 10^{-3}$ ,手性光学响应偏弱。此外,Narita 课题组和龚汉元课题组报道了 X 型的双[7]螺烯纳米石墨烯 NG10<sup>[27]</sup>和双[8]螺烯纳米石墨烯 NG11 (图 3)<sup>[28]</sup>。该类分子拥有较高的荧光量子产率,但其不对称发光因子仍相对较低 ( $|g_{\text{lum}}| = 0.07 \times 10^{-3}$ ),同样呈现出高发光效率、低手性不对称度的特征。

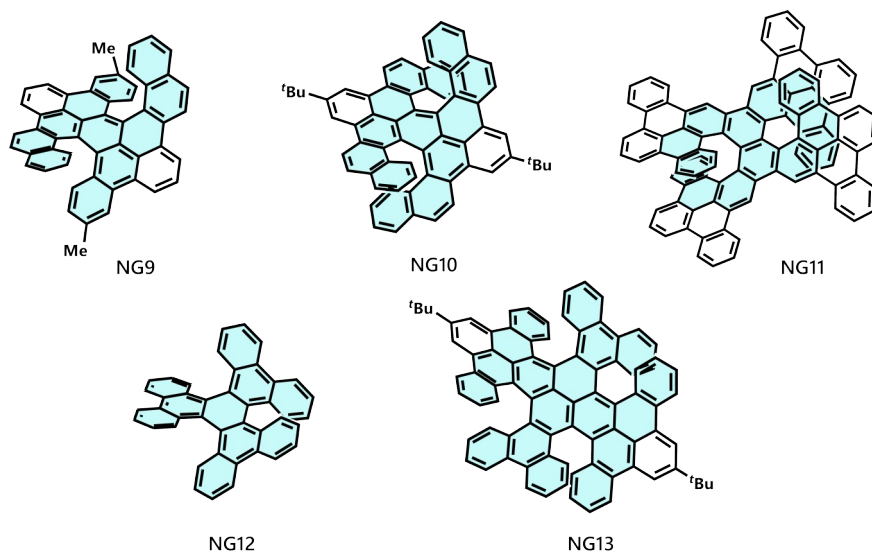


图3 多螺烯嵌入的手性纳米石墨烯分子。

Fig. 3 Multiple helicenes embedded chiral nanographenes.

此后,研究人员尝试在分子骨架中引入更多的螺烯手性中心,相继报道了内嵌三个[5]螺烯结构单元的手性纳米石墨烯 NG12 和内嵌三个[6]螺烯结构单元的手性纳米石墨烯 NG13(图 3)<sup>[29-30]</sup>。然而仅通过简单增加手性中心数量,难以有效改善手性纳米石墨烯的手性发光性能。通过增加手性中心,合理设计手性纳米石墨烯分子的空间拓扑结构,同时优化磁跃迁偶极矩和电跃迁偶极矩以及二者之间的夹角,能有效提高分子的圆偏振发光性能。

2022 年邱惠斌、沈程硕课题组以芘为功能核,通过 1,2-迁移和 Scholl 氧化关环策略,合成了大共轭的双[6]螺烯手性纳米石墨烯 NG14 和 NG15(图 4a)<sup>[31]</sup>。该体系通过拓展  $\pi$ -共轭面有效降低了 HOMO-LUMO 带隙,使得荧光发射显著红移至红光波段,并展现出优异的手性光学活性,其  $|g_{lum}|$  提高到  $1.5 \times 10^{-3}$ 。同年,缪谦课题组对芘进行共轭拓展,构建了一个结构类似的多重螺旋手性纳米石墨烯分子 NG16<sup>[32]</sup>。 $\pi$  平面共轭延伸以及芘结构单元的扭曲促使该分子的荧光发射红移

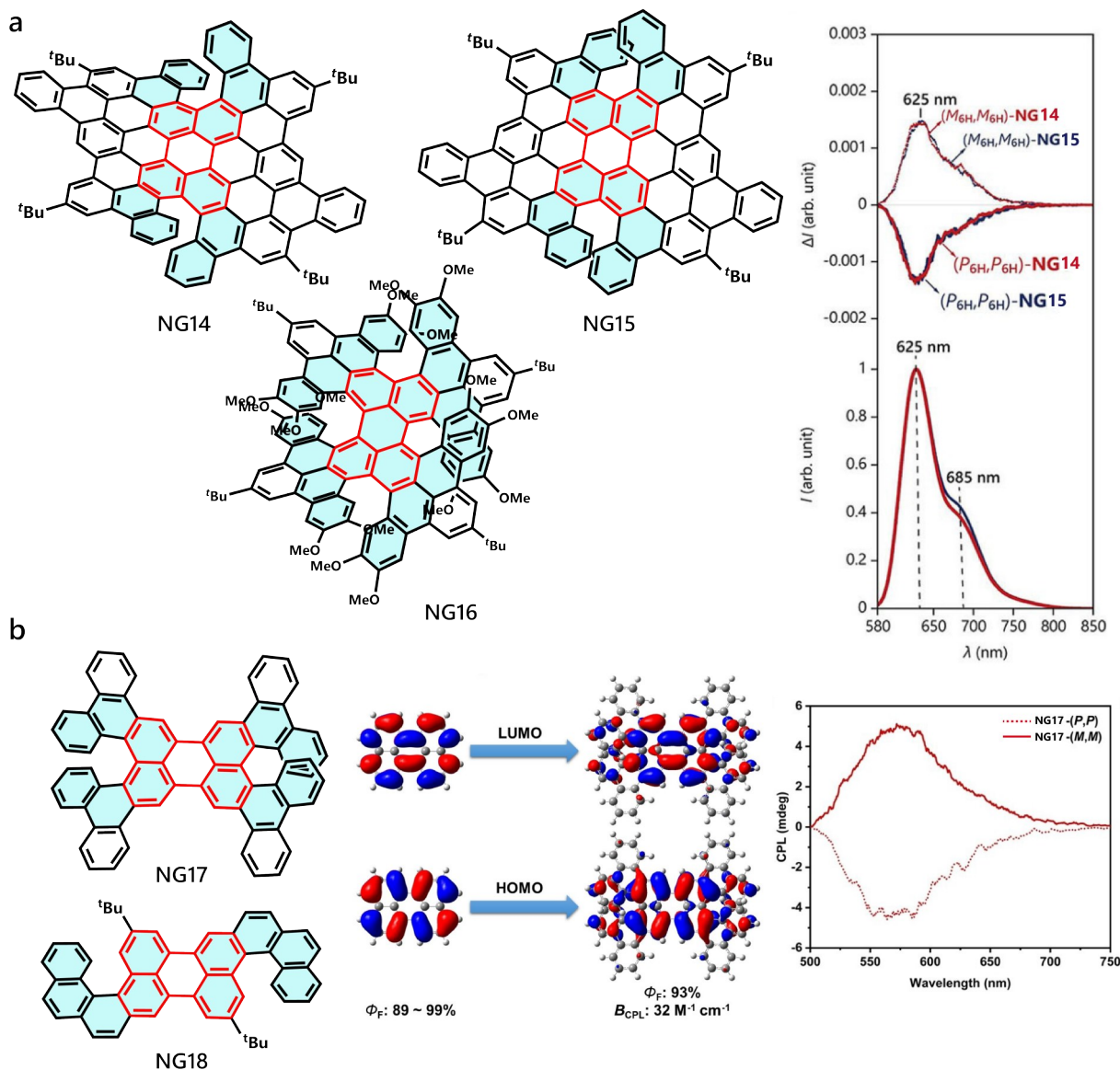


图 4 (a)以芘为发光中心的大共轭纳米石墨烯和圆偏振发光光谱( $c = 5 \times 10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )。(b)以芘为发光中心的双[6]螺烯纳米石墨烯 NG17 及其前线轨道信息和圆偏振发光光谱( $c = 1 \times 10^{-5}$  M, toluene)和以芘为发光中心的双[5]螺烯纳米石墨烯 NG18。

Fig. 4 (a) Perylene-cored extended chiral nanographenes and the fluorescence spectra, CPL spectra ( $c = 5 \times 10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (b) Perylene-cored NG17 based on [6] helicene, and the frontier molecular orbital (FMO) distribution and the CPL spectra ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M, toluene), and perylene-cored double [5] helicenes NG18.

至近红外区域。与之类似,王小野课题组以茛母核,分别设计合成了双[6]螺烯的纳米石墨烯分子 NG17<sup>[33]</sup>。该纳米石墨烯分子的前线轨道分布与茛单元高度相似,荧光量子产率高达 0.93;同时,离域在螺烯片段的前线轨道赋予 NG17 显著的圆偏振光学活性, $|g_{lum}|$  达到了  $0.8 \times 10^{-3}$  (图 4b)。2025 年 Mastalerz 课题组基于茛母核构建了结构相似的双[5]螺烯纳米石墨烯分子 NG18<sup>[34]</sup>。该  $C_2$  对称的纳米石墨烯分子同样具备圆偏振发光性能 ( $|g_{lum}| = 0.7 \times 10^{-3}$ )。

2019 年, Campaña 课题组报道了尺寸约为 2.5 nm 的三分支型手性纳米石墨烯分子 NG19 (图 5), 该分子骨架内嵌有三个[5]螺烯结构单元和三

个大共轭扭曲的类 HBC 片段<sup>[35]</sup>。得益于大  $\pi$  共轭面, NG19 的荧光发射集中在红光区域, 其具有  $C_3$  对称的对映异构体在 656 nm 处呈现明显的圆偏振发光信号。2022 年该课题组进一步对分子拓扑结构进行优化, 构筑了同时包含两个[5]螺烯、一个[7]螺烯的高度扭曲纳米石墨烯结构 NG20<sup>[36]</sup> (图 5)。该纳米石墨烯结构的荧光发射大幅红移至近红外区域(697 nm)。理论计算结果表明, 该分子的 HOMO-LUMO 轨道主要分布在三个螺烯结构单元上, 其能级约为 1.95 eV。通过高效液相色谱(HPLC)拆分得到的对应异构体(*M,M,P*)-NG20 和(*P,P,M*)-NG20 均展现出优异的圆偏振发光性能, 发光不对称因子  $|g_{lum}|$  值提高至  $3 \times 10^{-3}$  (图 5)。

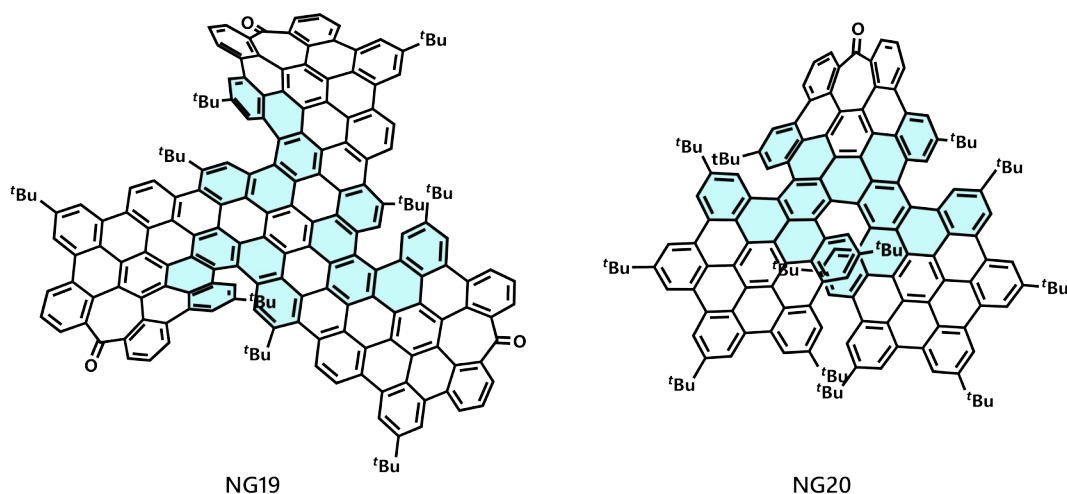


图 5 以 HBC 为发光中心的多螺烯手性纳米石墨烯。

Figure 5 Multi-helicenes based chiral nanographenes with HBC units.

骨架嵌入螺烯的手性大环化合物同样能表现出优异的圆偏振发光性能。2023 年陈磅宽课题组以[5]螺烯为手性中心合成了“8”字形的手性大环化合物 NG21 (图 6a)<sup>[37]</sup>, 该类化合物在近红外区域表现出圆偏振发光性能。最近, 杨海波、史学亮课题组合成了以[5]螺烯为手性中心的手性大环化合物 NG22 (图 6b)<sup>[38]</sup>。该化合物具有卓越的圆偏振发光性能, 发光不对称因子  $|g_{lum}|$  值高达  $2.85 \times 10^{-2}$ , 其  $B_{CPL}$  高达  $1514 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

多螺烯构筑的手性纳米石墨烯具备独特的结构与光学优势: 多重螺旋骨架产生的空间位阻能够显著增强分子构型刚性, 有效抑制激发态非辐射跃迁损耗, 进而同步提升材料的荧光量子产率与圆偏振发光亮度。同时, 多级扭曲的立体拓扑结构可以削弱分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积, 有效缓解固态发光淬灭问题, 为实现高效固态圆偏振发光提供结

构基础。此外, 该类分子可形成窄带隙的 HOMO-LUMO 电子结构, 促使其荧光发射红移至近红外区域, 为手性纳米石墨烯在生物医药领域的应用提供可能性。

### 2.3 双层螺旋纳米石墨烯

受凝聚态物理中“转角双层石墨烯”的启发, 研究人员近年来设计合成了双层纳米石墨烯 (HBNGs)。双层螺旋纳米石墨烯是沿着面外方向构筑的三维超结构, 通过共价键将两片独立的纳米石墨烯平面平行且紧密地锚定在一起, 利用螺旋桥联单元实现精准的手性控制, 促进分子层间的激子耦合。双层纳米石墨烯不仅具有单层纳米石墨烯优异的光电特性与螺旋手性, 层间的空间共轭效应还赋予其独特的圆偏振发光、电化学氧化还原及固态荧光性能等, 使得其成为新一代圆偏振有机发光二极管 (CP-OLED)、手性传感、自

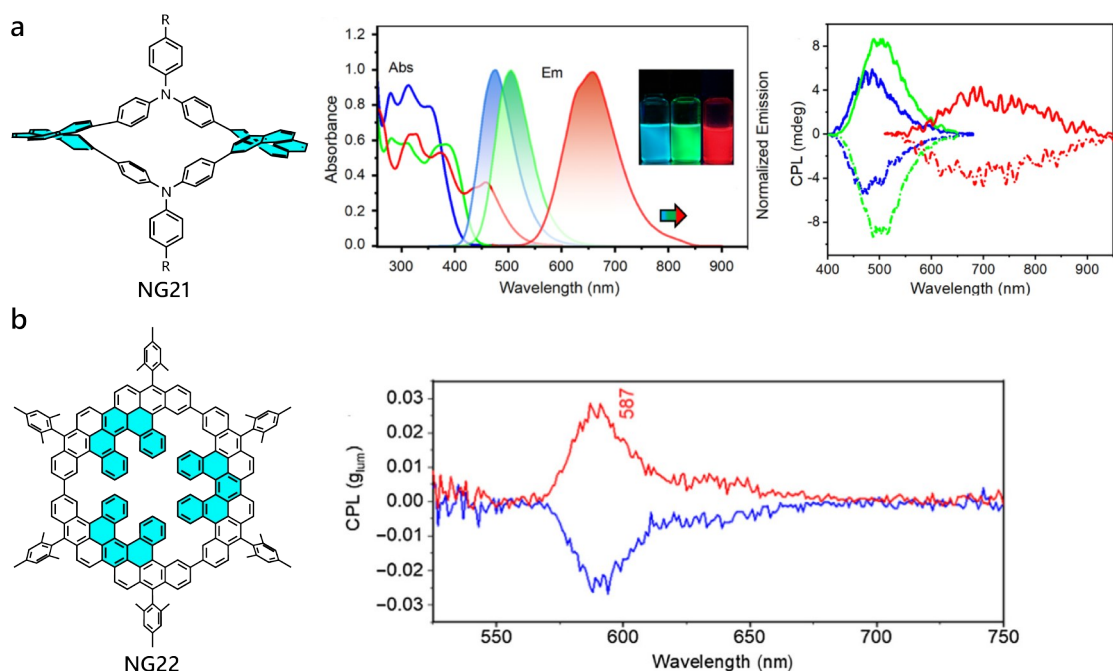


图 6 (a)以[5]螺烯为手性中心的“8”字形大环化合物 NG21 和其光学性质 ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 312$  nm)。(b) [5]螺烯嵌入骨架的手性大环化合物 NG22 和其圆偏振发光光谱 ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 500$  nm)。

Fig. 6 (a) The "8"-shaped macrocycle based on [5]helicenes (NG21) and the optical properties ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 312$  nm). (b) [5]helicenes-embedded chiral macrocycle NG22 and the CPL spectra ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 500$  nm).

表 1 多螺烯手性纳米石墨烯的圆偏振发光性质

Tab. 1 The CPL properties of multiple helicenes-embedded chiral nanographenes.

|      | $\lambda$ (nm) | $ g_{\text{lum}} $    | $\Phi$ | $B_{\text{CPL}}$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) |
|------|----------------|-----------------------|--------|-----------------------------------------------------|
| NG9  | 529            | $0.75 \times 10^{-3}$ | 0.75   | \                                                   |
| NG10 | 565            | \                     | 0.34   | \                                                   |
| NG11 | 618            | $0.71 \times 10^{-3}$ | 0.162  | \                                                   |
| NG12 | 483            | $1.3 \times 10^{-3}$  | 0.018  | \                                                   |
| NG13 | 620            | $0.78 \times 10^{-3}$ | 0.58   | 6.8                                                 |
| NG14 | 625            | $1.5 \times 10^{-3}$  | 0.109  | \                                                   |
| NG15 | 625            | $1.5 \times 10^{-3}$  | 0.082  | \                                                   |
| NG16 | 977            | \                     | 0.064  | \                                                   |
| NG17 | 560            | $0.8 \times 10^{-3}$  | 0.93   | 32                                                  |
| NG18 | 500            | $0.7 \times 10^{-3}$  | 0.7    | \                                                   |
| NG19 | 643            | $3 \times 10^{-3}$    | 0.276  | \                                                   |
| NG20 | 680            | $3 \times 10^{-3}$    | 0.43   | 90.5                                                |
| NG21 | 504            | $1.15 \times 10^{-3}$ | 1      | 33                                                  |
| NG22 | 587            | $28.5 \times 10^{-3}$ | 0.79   | 1514                                                |

旋电子器件的核心功能材料。

双层螺旋纳米石墨烯的合成通常以末端带有快基或卤素的联芳烃作为前驱体,通过多步 Sonogashira 交叉偶联与环加成反应来构建关键的螺旋前体,最终经由多重 Scholl 氧化关环,构筑平行的双层纳米石墨烯片段。2018 年 Martín 课题组以 [10]螺烯为桥联单元首次合成了双层纳米石墨烯<sup>[39]</sup>。2023 年该课题组进一步拓展结构体系,分

别采用 [9]螺烯、[10]螺烯和 [11]螺烯作为桥联单元连接双 HBC 单元,可控合成了双层纳米石墨烯 NG23、NG24 和 NG25 (图 7a)<sup>[40]</sup>。他们对该类双层纳米石墨烯的圆偏振发光性能进行系统研究,发现随着桥联螺烯共轭程度的增加荧光发射发生蓝移,发光不对称因子  $|g_{\text{lum}}|$  和荧光量子产率呈现同步下降趋势 (图 7b)。

2023 年 Feng 课题组以 [7]螺烯为手性单元分别桥联了两个 HBC 单元,三个 HBC 单元和四个 HBC 单元,成功制备了第一代双层纳米石墨烯 NG26、第二代三层纳米石墨烯 NG27 和第三代四层纳米石墨烯 NG28<sup>[41]</sup>。光学性能测试结果表明,随着纳米石墨烯分子层数的增加,荧光发射逐渐红移至红光区间,荧光量子产率也逐渐提高至 0.91;但与之相悖的是,其发光不对称因子随层数的增加呈现下降趋势 (图 8a)。后续他们围绕三层纳米石墨烯的桥联位点展开探究,分别制备了“间位”桥联和“对位”桥联两种构型的三层纳米石墨烯 NG 29 和 NG30<sup>[42]</sup>。研究表明,调整两个 [7]螺烯结构单元的空间排布方式,能够精准调控分子层间距和片层间的重叠程度,有效地对电跃迁偶极矩、磁跃迁偶极进行调控,最终实现手性光学响

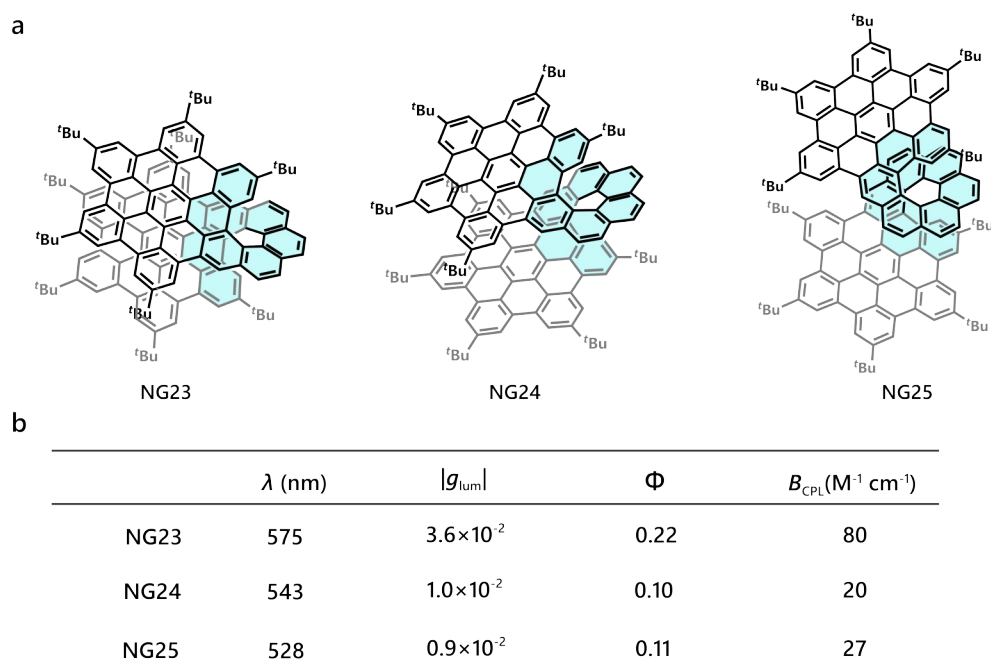


图7 (a)以[9]螺烯、[10]螺烯和[11]螺烯为桥联单元的双层纳米石墨烯 NG23, NG24 和 NG25。(b) NG23, NG24, NG25 圆偏振发光性能的对比 ( $c = 1 \times 10^{-5} M$ , THF)。

Fig. 7 (a) [9]helicene-embedded bilayer chiral nanographenes NG23, [10]helicene-embedded bilayer chiral nanographenes NG24 and [11]helicene-embedded bilayer chiral nanographenes NG25. (b) Comparison of circularly polarized luminescence properties of NG23, NG24 and NG25 ( $c = 1 \times 10^{-5} M$ , THF).

应信号的有效放大(图 8b)。谭元植课题组用[8]螺烯作为桥联单元,构筑了结构相似的三层纳米石墨烯 NG31;当将桥联单元换成氧杂[8]螺烯得到分子 NG32,同样可通过调控层间距与层间重叠方式实现对材料圆偏振发光性能的精准调节(图 8c)<sup>[43]</sup>。与之类似,2024 年沈程硕课题组通过桥联两组 HBC 单元,设计合成了包含双[6]螺烯的旗式铰链型纳米石墨烯 NG33<sup>[44]</sup>。该高度扭曲的分子骨架赋予了纳米石墨烯分子优异的圆偏振发光性能,其圆偏振发光亮度  $B_{CPL}$  可达  $305 M^{-1} cm^{-1}$ 。

双层纳米石墨烯分子特有的扭曲结构可有效抑制分子间紧密的  $\pi$ - $\pi$  堆积。当上下两层石墨烯片段重叠度较高时,较强的层间空间共轭会拓宽激发态激子离域范围,抑制非辐射跃迁能量耗散,从而显著提高荧光量子产率。通过调控桥联螺烯单元的碳链长度,可以实现分子刚性与层间电子耦合的最优平衡,获得较大的  $|g_{lum}|$  值。对于多螺旋桥联体系,采用间位、对位耦合的拓扑构型可使电跃迁偶极矩和磁跃迁偶极矩趋于同向排布,实现手性光学信号大幅放大。凭借其可控的层间空间共轭、可调的本征螺旋手性以及优异的圆偏振发光性能,双层纳米石墨烯已成为当前手性功能光学材料的热门研究领域。

## 2.4 非六元环拓扑缺陷型超螺烯结构

在多环芳烃骨架体系中,六元环通常倾向于形成平面的二维蜂窝状晶格。通过引入五元环、七元环、八元环等非六元环缺陷,可以打破石墨烯固有的平面几何结构,构筑出类似富勒烯的正曲率碗状结构,或者具备负曲率特征的马鞍形或波浪形等三维扭曲拓扑构型。将这类含有非六元环的拓扑缺陷与螺烯结构深度融合后,可形成高度扭曲的分子骨架,促使分子内部激子大范围离域,进而赋予分子卓越的圆偏振发光或非线性光学特性。

2021 年江华课题组在纳米石墨烯结构中引入正曲率的五元环结构,合成了碗烯基手性纳米石墨烯,并在该分子内成功构筑了[4]螺烯,[7]螺烯手性单元<sup>[45]</sup>。其中,含有[7]螺烯结构单元的 NG34 具备构型稳定的分子手性,通过高效液相色谱拆分获得的对映异构在 508 nm 波长处展现显著的圆偏振发射(图 9a)。谢素原、张前炎课题组从碗烯或者氮杂碗烯出发,利用 Heck 反应和 Mal-lory 反应构筑了含有五重螺烯的螺旋桨、准螺旋桨型的纳米石墨烯分子<sup>[46-47]</sup>。该类纳米石墨烯分子的荧光发射可红移至近红外波段,为其在生物医学领域应用提供了结构基础。

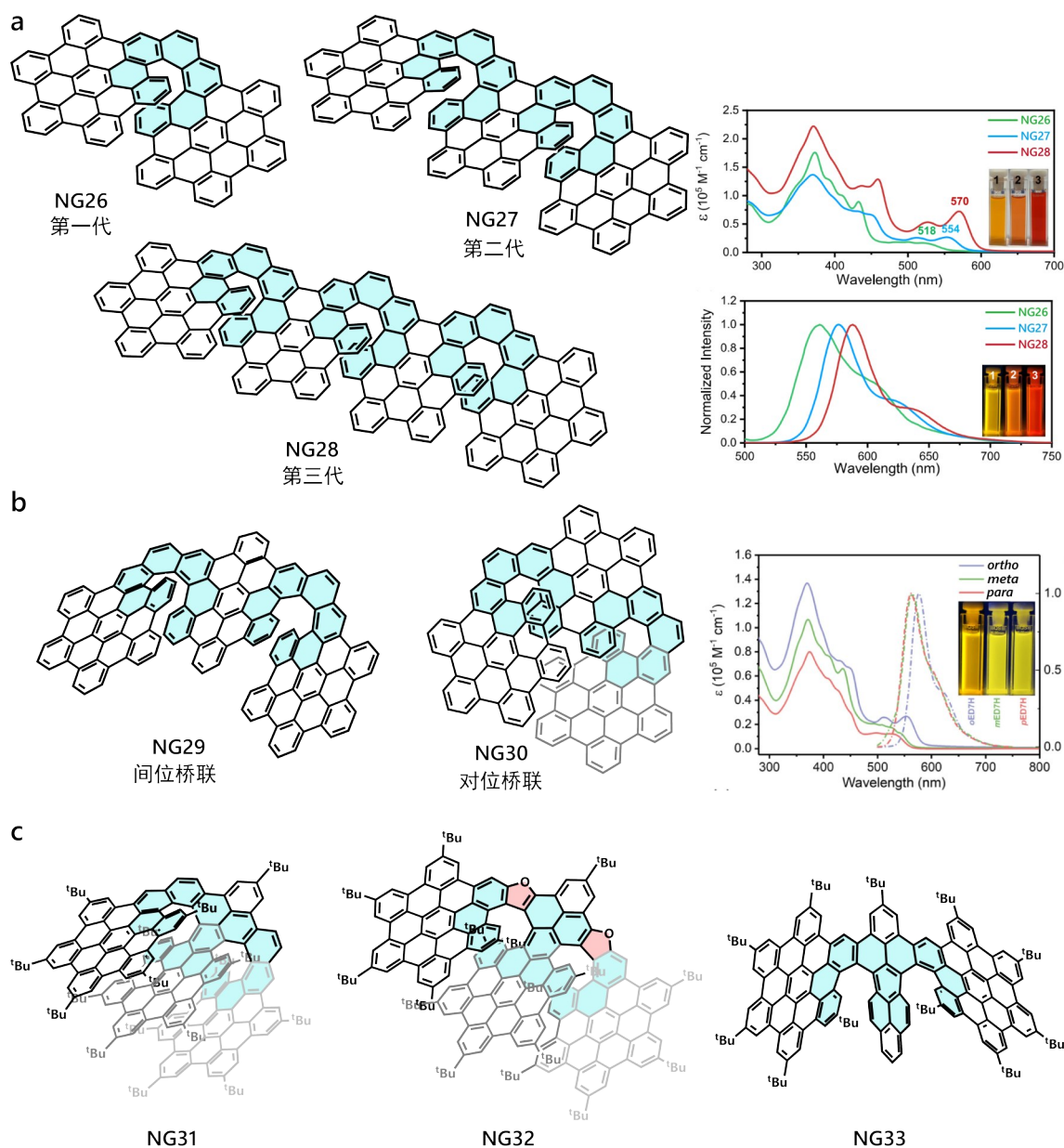


图 8 (a)以[7]螺烯为桥联单元的双层纳米石墨烯 NG26、第二代三层纳米石墨烯 NG27 和第三代四层纳米石墨烯 NG28 和相应的紫外吸收、荧光光谱( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )。(b)以[7]螺烯为螺旋手性单元的间位桥联三层纳米石墨烯 NG29、对位桥联的三层纳米石墨烯 NG30 和其光学性质( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )。(c)以[8]螺烯桥联单元的三层纳米石墨烯 NG31、以氧杂[8]螺烯桥联单元的三层纳米石墨烯 NG32 和旗式铰链型纳米石墨烯 NG33。

Fig. 8 (a) [7]helicene-embedded bilayer nanographene NG26, the 2<sup>nd</sup> generation trilayer nanographene NG27, and the 3<sup>rd</sup> generation tetralayer nanographene NG28, and their UV-vis absorption spectra and fluorescence spectra (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (b) Helical nanographene with double [7]helicenes fused at *meta*-position NG29 and helical nanographene with double [7]helicenes fused at *para*-position NG30, and the UV-vis absorption spectra and fluorescence spectra. (c) [8]helicenes-embedded helical trilayer nanographene NG31, oxa[8]helicenes-embedded helical trilayer nanographene NG32, and flag- hinge-like chiral nanographene NG33.

在纳米石墨烯骨架中嵌入富电子的七元环能诱导产生负高斯曲率,形成波浪状三维拓扑结构,显著增大分子的空间扭曲度。相较于五元环,七元环对分子能级的调控效果更为显著,可有效拓

宽  $\pi$  电子的离域范围,推动荧光光谱大幅红移至近红外区域。与此同时,七元环带来的结构张力能够打破分子的几何对称性,诱导产生本征拓扑手性,结合纳米石墨烯较强的跃迁偶极矩,最终实

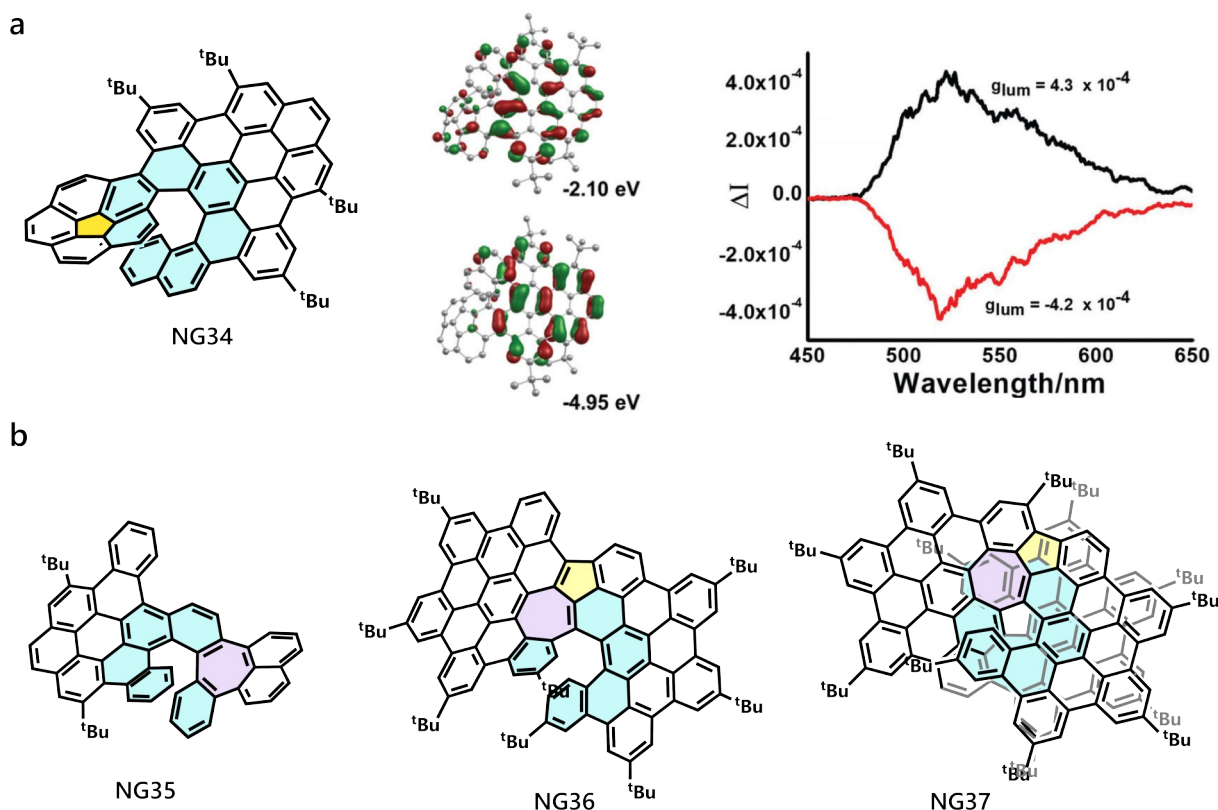


图9 (a)含有五元环的碗烯基纳米石墨烯 NG34 和其圆偏振发光光谱( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CHCl}_3$ )。(b)含有七元环拓扑结构单元的纳米石墨烯 NG35, NG36 和 NG37。

Fig. 9 (a) Corannulene-based helical nanographene NG34 and the CPL spectra ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CHCl}_3$ ). (b) Heptagon-embedded helical nanographenes NG35, NG36 and NG37.

现高效圆偏振发光。2023年肖金冲课题组在螺烯骨架上引入了七元环,并以此为手性中心合成了手性纳米石墨烯结构 NG35(图9b)<sup>[48]</sup>。该分子在503 nm波长处表现出优异的圆偏振发光特性,发光不对称因子 $|g_{\text{lum}}|$ 值可达 $1.1 \times 10^{-3}$ 。Feng课题组借助Scholl氧化关环制备了含有五-七元环(萸单元)的手性纳米石墨烯分子 NG36(图9b)<sup>[49]</sup>。七元环的引入,为分子带来了独特的扭转角度。随后,他们在[10]螺烯骨架中引入了双七元环结构,成功合成了含非苯拓扑结构的双层纳米石墨烯 NG37<sup>[50]</sup>。NG37的荧光发射红移至602 nm,其发光不对称因子 $|g_{\text{lum}}|$ 达到了 $1.3 \times 10^{-3}$ ,高于此前报道的各类含有七元环螺旋纳米石墨烯(图9b)。

八元环具有显著的超大负曲率与独特的柔性拓扑特征,可构筑周期性波浪状、马鞍形或螺旋形等三维的纳米石墨烯骨架,有效降低分子能带间隙、拓宽光谱吸收范围,是构筑高性能扭曲手性光电材料的优异拓扑单元。2022年姜玮课题组通过在两个PDI功能单元间构筑八元环拓扑缺陷,成功构筑出马鞍形负曲率手性纳米石墨烯 NG38

(图10)<sup>[51]</sup>。该纳米石墨烯结构展现出极其优异的圆偏振发光性能,其发光不对称因子高达0.03, CPL亮度 $B_{\text{CPL}}$ 可达 $573.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。在此基础上,他们对螺旋骨架进行延伸,设计合成了双螺旋的手性纳米石墨烯 NG39<sup>[52]</sup>。随着分子共轭骨架的逐步延伸,该类材料的圆偏振发光性能得到了进一步优化,荧光量子产率高达0.93, CPL亮度提升至 $575 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,并维持高达0.015的发光不对称因子,展现出负曲率八元环拓扑结构在构筑高亮度、高不对称度手性发光材料方面的独特优势。

借助高斯曲率畸变与环张力强制扭曲效应,非六元环拓扑缺陷有效突破了传统全苯螺烯体系螺旋扭曲程度有限、手性稳定性不足、手性光学信号偏弱等缺点。通过引入非六元环拓扑缺陷,研究人员成功开发出了多元化扭曲的手性纳米石墨烯体系,包含五元环构筑的正曲率碗状、七元环(或萸单元)构筑的负曲率结构、八元环构筑的马鞍形或者螺旋形纳米石墨烯体系。该类拓扑改性的手性纳米石墨烯分子兼具超大螺旋扭转角、窄带隙近红外发光、可协同放大的圆偏振光学响应

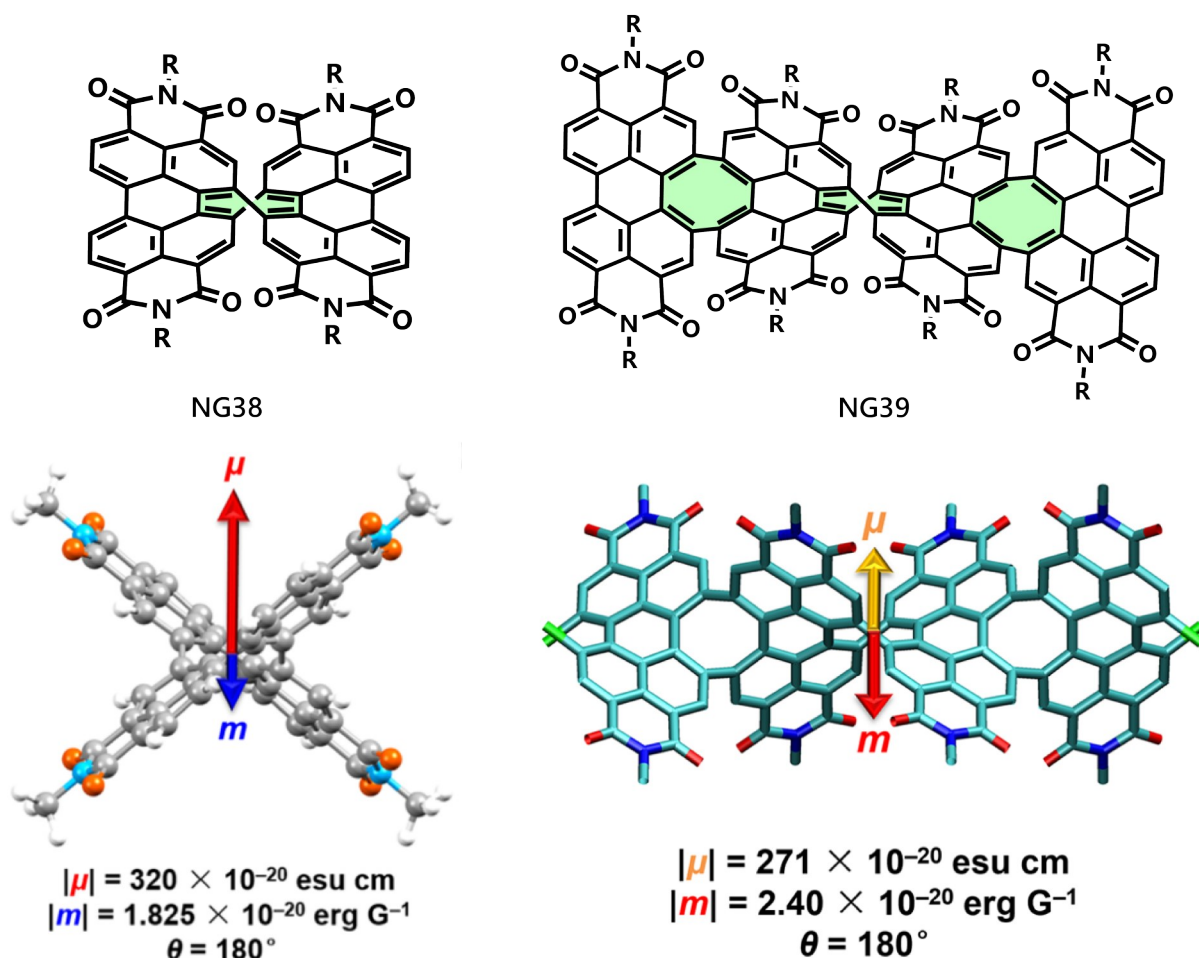


图 10 含有 PDI 结构单元的马鞍形负曲率纳米石墨烯 NG38, NG39(上)和其跃迁偶极矩(下)。

Fig. 10 Negatively-curved saddle-shaped nanographenes NG38 and NG39 (top), and electric ( $\mu$ ) and magnetic ( $m$ ) transition dipole moments for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transitions of them (bottom).

等优异特性,在 CPL 光电器件、有机自旋电子、手性生物传感等前沿领域展现出巨大的应用潜力。

## 2.5 杂原子掺杂的手性纳米石墨烯

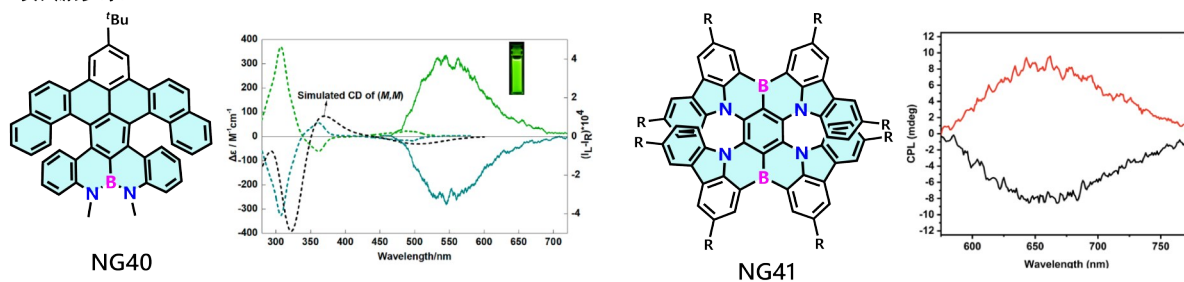
在共轭骨架中精准引入氮(N)、硼(B)、氧(O)、硫(S)等杂原子,可以通过轨道杂化重构  $\pi$  电子分布,构筑高效的分子内推拉电子体系;同时还可以优化电、磁跃迁偶极矩的耦合夹角,实现手性光学信号的有效放大。因此,杂原子掺杂是调控手性纳米石墨烯光学活性,优化圆偏振发光性能的有效策略。2016 年 Hatakeyama 课题组和 Müllen 课题组分别在共轭骨架中引入了氧,硼杂原子,成功构筑了 OBO 杂化的双[5]螺烯和 OBO 杂化的双[7]螺烯系列手性纳米石墨烯,并通过杂原子的调控机制实现了分子光学性能的有效改性<sup>[53-54]</sup>。

2019 年张帆课题组在共轭骨架中引入氮,硼杂原子合成了氮硼杂化的双[6]螺烯 NG40(图

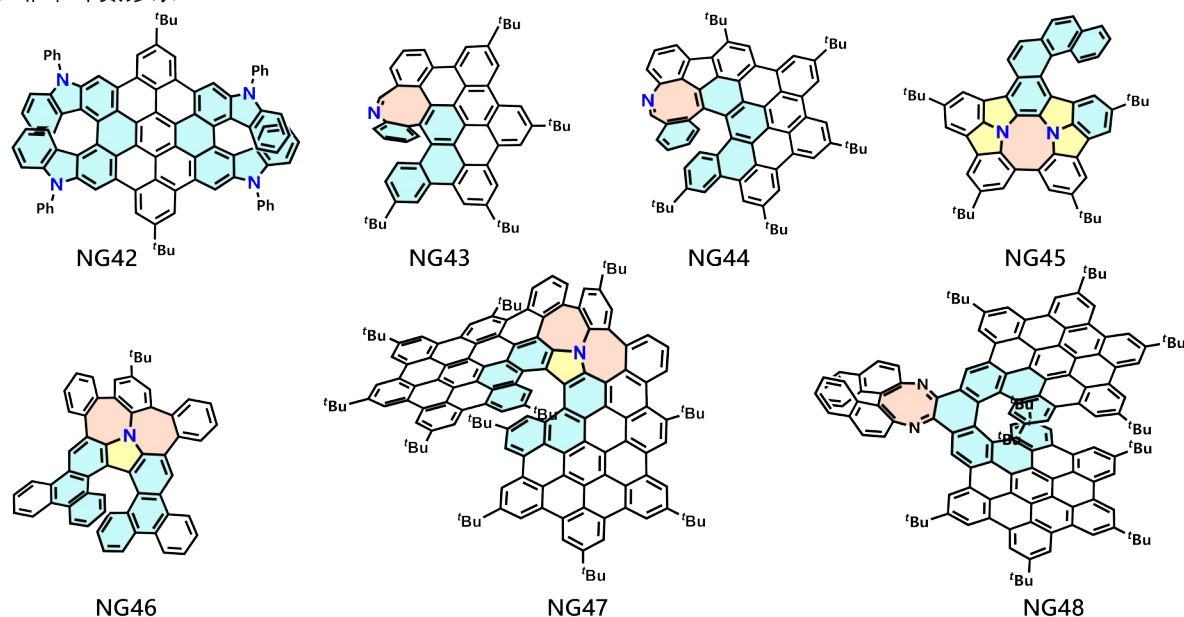
11a)<sup>[55]</sup>。该分子荧光量子产率高达 0.8,同时展现出显著的圆偏振发光特性。2021 年王小野课题组在纳米石墨烯结构中多位点同步掺杂氮、硼杂原子,构筑出光学活性优异的双杂化[7]螺烯 NG41<sup>[56]</sup>。该双杂化[7]螺烯可实现红光到近红外波段的可调圆偏振发光,荧光量子产率最高可达 1。硼氮掺杂能够在分子内部构建 D-A 相互作用,促使分子的吸收范围红移至红光波段。另外,处于邻位的硼、氮原子可产生反向共振效应,使参与光学跃迁的分子轨道实现空间分离排布,有利于获得更高的吸收不对称因子。

在手性纳米石墨烯的非苯单元中引入杂原子同样可以有效调控分子的手性光学活性。胡云宾课题组设计合成 HBC 桥联的双氮杂[7]螺烯 NG42(图 11b)<sup>[57]</sup>。在该纳米石墨烯中,通过对[7]螺烯中的五元环进行氮掺杂,使得其圆偏振发光不对称因子  $|g_{lum}|$  提升至  $2.2 \times 10^{-3}$ 。Campaña 课题组和

## a 氮硼掺杂



## b 非苯环氮掺杂



## c 氧硫掺杂

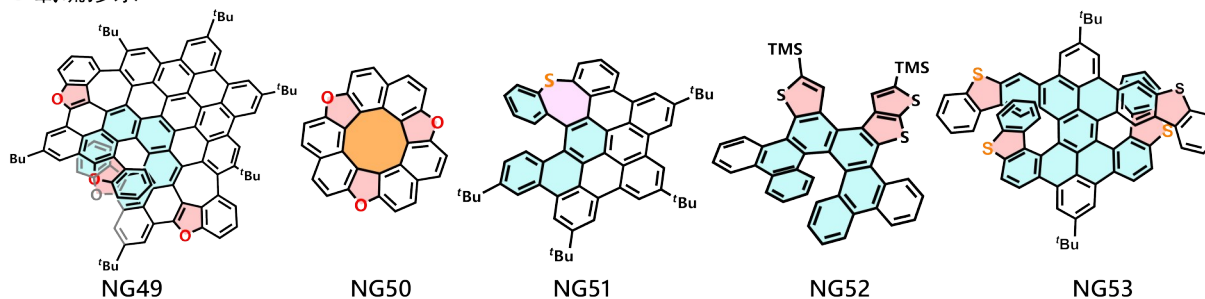


图 11 (a) 氮硼掺杂的双[6]螺烯手性纳米石墨烯 NG40 和光学性质 ( $c = 2 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm); 氮硼掺杂的双[7]螺烯手性纳米石墨烯 NG41 和其圆偏振发光光谱 ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )。 (b) 非苯环氮掺杂的螺烯基手性纳米石墨烯。 (c) 氧硫掺杂的手性纳米石墨烯。

Fig. 11 (a) Nitrogen and boron-doped double [6]helicenes NG40 and the optical properties ( $c = 2 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm); Nitrogen and boron-doped double [7]helicenes NG41 and the CPL spectrum ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (b) Helical nanographenes with N-doped on non-benzenoid rings. (c) O/S-doped helical chiral nanographenes.

Kivala 课题组相继开发了内嵌氮杂八元环的纳米石墨烯分子 NG43, NG44<sup>[58-59]</sup>。相较于全碳骨架的同类纳米石墨烯,氮原子的掺杂不仅显著提升了分子的化学稳定性,还赋予分子优异的圆偏振发光性能。此外,得益于氮原子独特的质子化/去质子化响应特性,该类氮掺杂手性纳米石墨烯可在

酸碱试剂刺激下,实现圆偏振发光信号的可逆开关调控,为构筑刺激响应型手性光学功能器件提供了优质分子模板。

2023 年邱惠斌、沈程硕课题组基于[1,4]二氮芳辛母核构筑具有动态协同骨架的负曲率纳米石墨烯体系<sup>[60]</sup>。他们通过引入螺烯手性单元成功制

备出构型稳定的手性纳米石墨烯 NG45(图 11b)。该负曲率手性纳米石墨烯在 450 nm 处展现出可观的圆偏振发光特性,发光不对称因子可达  $0.26 \times 10^{-3}$ 。2024 年刘俊治课题组开发出兼具氮杂环戊二烯中心与氮杂[7]螺烯单元的非交替型手性纳米石墨烯 NG46(图 11b)<sup>[61]</sup>。该高张力结构属于杂原子掺杂的马鞍-螺旋杂化拓扑体系,具备本征圆偏振发光特性。在此基础上,他们在氮杂[7]螺烯结构单元外围进行共轭延伸,合成了具有窄带红光发射的 NG47,其荧光量子产率提升至 0.32,发光不对称因子进一步提高至  $7.0 \times 10^{-3}$ 。此外, Babu 课题组在双层纳米石墨烯的手性螺烯骨架上引入马鞍形[1,4]二氮芳辛结构单元 NG48,有效提升了圆偏振发光性能<sup>[62]</sup>。理论计算结果表明,引入[1,4]二氮芳辛结构单元可以精准调控电跃迁偶极矩和磁跃迁偶极矩之间的夹角  $\theta$ ,实现对  $|g_{lum}|$  的定向调节。另外,[1,4]二氮芳辛结构单元的反芳香性特征能够有效增强磁跃迁偶极矩,是进一步提高手性光学不对称因子的关键机制。

氧、硫原子的引入同样能够有效调控纳米石墨烯分子的电子结构和光学性能。2020 年 Hu 和 Müllen 等人报道了基于呋喃的双氧杂[7]螺烯,该氧杂手性分子在 506 nm 处表现出优异的圆偏振发光性能<sup>[63]</sup>。近年来,谭元植课题组和缪谦课题组丰富了氧掺杂拓扑体系,分别构筑了含有氧杂五-七元环的螺旋手性纳米石墨烯 NG49<sup>[64]</sup>与含有氧杂五-九元环的手性纳米石墨烯分子 NG50(图 11c)<sup>[65]</sup>。研究表明,氧杂非苯环拓扑结构的引入可有效优化分子扭曲构型与电子离域特性,显著提升材料的圆偏振发光性能。相较于氧掺杂体系,硫原子掺杂可通过精准调控分子前线轨道分布,实现对纳米石墨烯光电性能的定向改性。安鹏课题组通过在纳米石墨烯结构中引入了硫原子,成功调控了分子轨道分布,制备出具有圆偏振发光性能的硫掺杂手性纳米石墨烯分子 NG51<sup>[66]</sup>。硫杂噻吩螺烯是构筑该类手性体系的经典结构单元,王华课题组围绕硫掺杂多重螺烯开展了系列研究,并发展了通过光催化对骨架进行选择编辑合成了  $\pi$ -扩展螺烯的新方法,高效构筑了具有圆偏振发光特性的硫掺杂手性多重螺烯 NG52(图 11c)<sup>[67]</sup>。此外,胡云宾课题组通过 Suzuki 偶联反应和 Scholl 氧化关环,以六苯并茈为核心骨架精准构筑硫杂双螺烯 NG53<sup>[68]</sup>,大幅优化了发光性

能,将硫杂螺烯的圆偏振发光亮度提升至  $84.9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

表 2 杂原子掺杂的手性纳米石墨烯圆偏振发光性能。

Tab. 2 The CPL properties of heteroatom-doped chiral nanographenes.

|      | $\lambda(\text{nm})$ | $ g_{lum} $           | $\Phi$ | $B_{CPL}(\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ |
|------|----------------------|-----------------------|--------|------------------------------------------|
| NG40 | 546                  | $0.75 \times 10^{-3}$ | 0.83   | \                                        |
| NG41 | 696                  | $2 \times 10^{-3}$    | 0.9    | 40                                       |
| NG42 | 530                  | $2.4 \times 10^{-3}$  | 0.45   | 173                                      |
| NG43 | 457                  | $0.8 \times 10^{-3}$  | 0.04   | 1.4                                      |
| NG44 | 550                  | $0.6 \times 10^{-3}$  | 0.12   | \                                        |
| NG45 | 450                  | $0.26 \times 10^{-3}$ | \      | \                                        |
| NG46 | 503                  | $2.4 \times 10^{-3}$  | 0.33   | 9.1                                      |
| NG47 | 588                  | $7.0 \times 10^{-3}$  | 0.32   | 95.2                                     |
| NG48 | 576                  | $5.5 \times 10^{-3}$  | 0.79   | 145.99                                   |
| NG49 | 660                  | $2.1 \times 10^{-3}$  | 0.102  | 7.1                                      |
| NG50 | 410                  | \                     | 0.106  | \                                        |
| NG51 | 480                  | $1.1 \times 10^{-3}$  | 0.18   | 13                                       |
| NG52 | 460                  | $2.1 \times 10^{-3}$  | 0.082  | \                                        |
| NG53 | 569                  | $2.2 \times 10^{-3}$  | 0.83   | 84.9                                     |

杂原子掺杂策略可以突破全碳手性纳米石墨烯分子的能级可调范围窄、功能单一、刺激响应缺失等局限。通过杂原子定点嵌入,可精准调控分子几何扭曲、前线轨道分布并调节分子间相互作用,实现纳米石墨烯分子手性光学信号的有效放大和荧光量子产率的显著提升。杂原子的掺杂还可以赋予纳米石墨烯材料电化学可逆开关、自旋极化、离子识别等功能,极大丰富了该类材料的功能体系与应用场景,为高性能手性光电功能材料的设计与构筑提供了策略。

### 3 总结与展望

十余年来,基于螺烯的手性纳米石墨烯在圆偏振发光研究领域取得了一系列突破性进展。研究人员通过连续多步的交叉偶联与氧化环化等合成策略,不仅在原子尺度实现了大尺寸螺旋手性纳米石墨烯骨架的精准可控制备,还系统揭示了该类材料的光物理内在作用机制。通过引入螺烯手性中心,促进纳米石墨烯分子“发光核心区域”和“手性区域”的协同耦合,从而赋予纳米石墨烯本征的圆偏振发光特性。通过构建多个螺旋手性中心或者多层纳米石墨烯结构,借助多手性中心的长程协同作用、空间耦合效应与手性叠加效应,实现手性信号的精准放大和近红外区域的荧光发射。在骨架引入非六元环等引发超曲率拓扑缺陷能够诱导产生高斯曲率畸变,构筑骨架剧烈扭曲的复杂三维拓扑结构,调控纳米石墨烯分子的电

跃迁偶极矩和磁跃迁偶极矩, 获得大 $|g_{lum}|$ 值和高量子产率的圆偏振发光。在共轭骨架中精准引入氮、硼、氧、硫等杂原子, 通过轨道杂化重构 $\pi$ 电子分布, 构筑分子内推拉电子体系, 调控手性纳米石墨烯分子的圆偏振发光特性。

尽管手性纳米石墨烯材料在圆偏振发光领域取得了重大突破, 然而其在光电器件、生物医药等领域的应用仍存在一定的限制。绝大多数的手性纳米石墨烯分子以消旋体的形式被合成出来, 光学纯异构体的获得目前仍依赖于价格昂贵、低通量且极其耗时的制备型手性高效液相色谱(Chiral HPLC)分离技术。这一限制是阻碍手性纳米石墨烯分子材料级应用的关键。尽管科学家们最

近提出了利用BINOL衍生化辅助进行非对映体硅胶柱层析分离或利用自发结晶同手性拆分的新思路, 但在高产率、大规模、普适性等方面仍存在一定的问題。开发高效低成本的对映体拆分技术, 或通过不对称催化实现手性纳米石墨烯分子的直接精准合成是该领域后续研究的重点。另外, 在固体或薄膜状态下, 手性纳米石墨烯因其大共轭面间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用, 导致严重的聚集诱导淬灭, 进而阻碍其在光电器件中的实际应用。在未来的研究中, 可通过引入大位阻的树枝状基团进行物理隔离, 或者通过共价接枝到金属有机框架(MOFs)和超分子凝胶等长程有序矩阵中, 开发在固态下具备或能放大CPL性能的新材料系统。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] NIU X, ZHAO R, YAN S, *et al.* Chiral materials: progress, applications, and prospects[J]. *Small*, 2023, 19(38): 2303059.
- [ 2 ] PESCIPELLI G. ECD exciton chirality method today: a modern tool for determining absolute configurations[J]. *Chirality*, 2021, 34(2): 333.
- [ 3 ] LI X, XIE Y, LI Z. The progress of circularly polarized luminescence in chiral purely organic materials[J]. *Adv. Photonics Res.*, 2021, 2(4): 2000136.
- [ 4 ] XU L, LI Y, LIU H, *et al.* Efficient chiral ultraviolet and deep-blue materials for high-performance circularly polarized OLEDs[J]. *Aggregate*, 2025, 7(1): e70240.
- [ 5 ] AHN J, LEE S H, SONG I, *et al.* Chiral organic semiconducting materials for next-generation optoelectronic sensors[J]. *Device*, 2023, 1(5): 100176.
- [ 6 ] ZHANG M, GUO Q, LI Z, *et al.* Processable circularly polarized luminescence material enables flexible stereoscopic 3D imaging[J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9(43): eadi9944.
- [ 7 ] GONG Z-L, ZHU X, ZHOU Z, *et al.* Frontiers in circularly polarized luminescence: molecular design, self-assembly, nanomaterials, and applications[J]. *Sci. China Chem.*, 2021, 64(12): 2060.
- [ 8 ] NAGATA Y, MORI T. Irreverent nature of dissymmetry factor and quantum yield in circularly polarized luminescence of small organic molecules[J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 448.
- [ 9 ] NARITA A, WANG X-Y, FENG X, *et al.* New advances in nanographene chemistry[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(18): 6616.
- [ 10 ] DAI Y, LIU Y, DING K, *et al.* A short review of nanographenes: structures, properties and applications[J]. *Molecular Physics*, 2018, 116(7-8): 987.
- [ 11 ] ANDERSON H V, GOIS N D, CHALIFOUX W A. New advances in chiral nanographene chemistry[J]. *Org. Chem. Front.*, 2023, 10(16): 4167.
- [ 12 ] LIU Z, FU S, LIU X, *et al.* Small size, big impact: recent progress in bottom-up synthesized nanographenes for optoelectronic and energy applications[J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(19): 2106055.
- [ 13 ] JASSAS R S, MUGHAL E U, SADIQ A, *et al.* Scholl reaction as a powerful tool for the synthesis of nanographenes: a systematic review[J]. *RSC Adv.*, 2021, 11(51): 32158.
- [ 14 ] SHEN Y, CHEN C-F. Helicenes: synthesis and applications[J]. *Chem. Rev.*, 2011, 112(3): 1463.
- [ 15 ] DHBAIBI K, FAVEREAU L, CRASSOUS J. Enantioenriched helicenes and helicoids containing main-group elements (B, Si, N, P)[J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(14): 8846.
- [ 16 ] CRUZ C M, CASTRO-FERNÁNDEZ S, MAÇÔAS E, *et al.* Undecabenz[7]superhelicene: a helical nanographene rib-

- bon as a circularly polarized luminescence emitter[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(45): 14782.
- [17] MORITA F, NOGAMI J, ARAUJO DIAS A J, *et al.* Regio divergent synthesis and  $\pi$ -stacking-induced chiral self-recognition of hexabenzocoronene-based [6]helicenes[J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, 2022(27): e202200690.
- [18] QIU Z, JU C-W, FRÉDÉRIC L, *et al.* Amplification of dissymmetry factors in  $\pi$ -extended [7]- and [9]helicenes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(12): 4661.
- [19] HUO G F, XU W T, HU J, *et al.* Perylene-embedded helical nanographenes with emission up to 1010 nm: synthesis, structures, and chiroptical properties[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 64(4): e202416707.
- [20] WÜRTHNER F, SAHA-MÖLLER C R, FIMMEL, B, *et al.* Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular materials[J]. *Chem. Rev.*, 2015, 116(3): 962.
- [21] ZHONG Y, TRINH M T, CHEN R, *et al.* Efficient organic solar cells with helical perylene diimide electron acceptors[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(43): 15215.
- [22] SCHUSTER N J, HERNÁNDEZ SÁNCHEZ R, BUKHARINA D, *et al.* A helicene nanoribbon with greatly amplified chirality[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(20): 6235.
- [23] SCHUSTER N J, PALEY D W, JOCKUSCH S, *et al.* Electron delocalization in perylene diimide helicenes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(43): 13519.
- [24] LIU B, BÖCKMANN M, JIANG W, *et al.* Perylene diimide-embedded double [8]helicenes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(15): 7092.
- [25] TIAN X, SHOYAMA K, MAHLMEISTER B, *et al.* Naphthalimide-annulated [n]helicenes: red circularly polarized light emitters[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(17): 9886.
- [26] YAMANO R, SHIBATA Y, TANAKA K. Synthesis of single and double dibenzohelicenes by rhodium-catalyzed intramolecular [2+2+2] and [2+1+2+1] cycloaddition[J]. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24(24): 6364.
- [27] HU Y, WANG X Y, PENG P X, *et al.* Benzo-fused double [7]carbohelicene: synthesis, structures, and physicochemical properties[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 56(12): 3374.
- [28] CHEN X-L, CHENG Z-Y, ZHENG Z-Y, *et al.* Double [8]helicene featuring a dibenzo[g,p]chrysene core: synthesis and chiroptical response[J]. *Org. Lett.*, 2025, 27(19): 4940.
- [29] TANAKA H, KATO Y, FUJIKI M, *et al.* Combined experimental and theoretical study on circular dichroism and circularly polarized luminescence of configurationally robust D<sub>3</sub>-symmetric triple pentahelicene[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2018, 122(37): 7378.
- [30] DONG Y, ZHANG Z, HAHIKAWA Y, *et al.* A double twisted nanographene with a contorted pyrene core[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(35): e202406927.
- [31] WANG J, SHEN C, ZHANG G, *et al.* Transformation of crowded oligoarylene into perylene-cored chiral nanographene by sequential oxidative cyclization and 1,2-phenyl migration[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 61(7): e202115979.
- [32] PUN S, CHEUNG K, YANG D, *et al.* A near-infrared absorbing and emissive quadruple helicene enabled by the scholl reaction of perylene[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 61(7): e202113203.
- [33] LI J K, CHEN X Y, ZHAO W L, *et al.* Synthesis of highly luminescent chiral nanographene[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 62(4): e202215367.
- [34] SWAIN A, ROMINGER F, MASTALERZ M. C<sub>2</sub>-symmetric perylene-embedded double [5]helicenes[J]. *Org. Lett.*, 2025, 27(31): 8770.
- [35] CRUZ C M, MÁRQUEZ I R, CASTRO-FERNÁNDEZ S, *et al.* A triskelion-shaped saddle-helix hybrid nanographene[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(24): 8068.
- [36] MÍGUEZ-LAGO S, MARIZ I F A, MEDEL M A, *et al.* Highly contorted superhelicene hits near-infrared circularly polarized luminescence[J]. *Chem. Sci.*, 2022, 13(35): 10267.
- [37] ZHAO F, ZHAO J, LIU H, *et al.* Synthesis of  $\pi$ -conjugated chiral organoborane macrocycles with blue to near-infrared emissions and the diradical character of cations[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(18): 10092.
- [38] LIU P, YU M L, WU M X, *et al.* Helicene-Based Chiral Macrocycle: Efficient Synthesis, Spontaneous Chiral Resolution, and Strong Circularly Polarized Luminescence[J]. *CCS Chemistry*, 2026, 28 1.
- [39] EVANS P J, OUYANG J, FAVEREAU L, *et al.* Synthesis of a helical bilayer nanographene[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(23): 6774.

- [40] IZQUIERDO-GARCÍA P, FERNÁNDEZ-GARCÍA J M, MEDINA RIBERO S, *et al.* Helical bilayer nanographenes: impact of the helicene length on the structural, electrochemical, photophysical, and chiroptical properties[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(21): 11599.
- [41] NIU W, FU Y, QIU Z-L, *et al.*  $\pi$ -extended helical multilayer nanographenes with layer-dependent chiroptical properties[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(49): 26824.
- [42] NIU W, FU Y, DENG Q, *et al.* Enhancing chiroptical responses in helical nanographenes via geometric engineering of double [7]helicenes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(19): e202319874.
- [43] JU Y, CHAI L, LI K, *et al.* Helical trilayer nanographenes with tunable interlayer overlaps[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(5): 2815.
- [44] CUI W, JIN Z, FU W, *et al.* Flag-hinge-like highly luminescent chiral nanographenes with twist geometry[J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, 35(11): 109667.
- [45] XU Q, WANG C, HE J, *et al.* Corannulene-based nanographene containing helical motifs[J]. *Org. Chem. Front.*, 2021, 8(12): 2970.
- [46] ZHANG K, CHEN Z C, WU Y F, *et al.* Corannulene-based quintuple [6]/[7]helicenes: well-preserved bowl core, inhibited bowl inversion and supramolecular assembly with fullerenes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 64(5): e202417269.
- [47] MENG D, LIU G, XIAO C, *et al.* Corannulene pentapetalae[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(13): 5402.
- [48] CHEN X-L, YU S-Q, CHENG Z-Y, *et al.* Synthesis and chiroptical properties of a saddle-shaped quadruple helicene with a cyclooctatetrapyrrole core[J]. *Org. Lett.*, 2025, 27(14): 3511.
- [49] MA J, FU Y, DMITRIEVA E, *et al.* Helical nanographenes containing an azulene unit: synthesis, crystal structures, and properties[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(14): 5637.
- [50] YANG L, JU Y Y, MEDEL M A, *et al.* Helical bilayer nonbenzenoid nanographene bearing a [10]helicene with two embedded heptagons[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 62(4): e202216193.
- [51] LIU Y, MA Z, WANG Z, *et al.* Boosting circularly polarized luminescence performance by a double  $\pi$ -helix and heteroannulation[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(25): 11397.
- [52] LIU Y, LI Z, WANG M-W, *et al.* Highly luminescent chiral double  $\pi$ -helical nanoribbons[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(8): 5295.
- [53] KATAYAMA T, NAKATSUKA S, HIRAI H, *et al.* Two-step synthesis of boron-fused double helicenes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(16): 5210.
- [54] WANG X-Y, WANG X-C, NARITA A, *et al.* Synthesis, structure, and chiroptical properties of a double [7]heterohelicene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(39): 12783.
- [55] SUN Z, YI C, LIANG Q, *et al.*  $\pi$ -extended  $C_2$ -symmetric double NBN-heterohelicenes with exceptional luminescent properties[J]. *Org. Lett.*, 2019, 22(1): 209.
- [56] LI J-K, CHEN X-Y, GUO Y-L, *et al.* B, N-embedded double hetero[7]helicenes with strong chiroptical responses in the visible light region[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(43): 17958.
- [57] LIU J, HONG J, LIAO Z, *et al.* Negatively curved octagon-incorporated aza-nanographene and its assembly with fullerenes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(15): e202400172.
- [58] MEDEL M A, HORTIGÜELA L, LLOVERAS V, *et al.* N-doped octagon-containing HBC as redox and pH chiroptical switch in the NIR[J]. *ChemistryEurope*, 2023, 1(2): e202300021.
- [59] BORSTELMANN J, SCHNEIDER L, ROMINGER F, *et al.* Helically chiral  $\pi$ -expanded azocines through regioselective beckmann rearrangement and their charged states[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(29): e202405570.
- [60] GAN F, SHEN C, CUI W, *et al.* [1,4]Diazocine-embedded electron-rich nanographenes with cooperatively dynamic skeletons[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(10): 5952.
- [61] QIU S, VALDIVIA A C, ZHUANG W, *et al.* Nonalternant nanographenes containing N-centered cyclopenta[ef]heptalene and aza[7]helicene units[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(23): 16161.
- [62] DONGRE S D, VENUGOPAL G, KUMAR V, *et al.* Chiroptical amplification of [7]-helicene nanographene by additional helical chirality[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 64(6): e202420767.
- [63] CHANG H, LIU H, DMITRIEVA E, *et al.* Furan-containing double tetraoxa[7]helicene and its radical cation[J].

*Chem. Commun.*, 2020, 56(96): 15181.

- [ 64 ] JU Y Y, LUO H, LI Z J, *et al.* Helical nanographenes bearing pentagon-heptagon pairs by stepwise dehydrocyclization [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(20): e202402621.
- [ 65 ] YANG D, CHEUNG K M, GONG Q, *et al.* Synthesis, structures and properties of trioxa[9]circulene and diepoxycyclononatrinalphthalene[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(23): e202402756.
- [ 66 ] LI R, MA B, LI S, *et al.* Chalcogen-doped, (seco)-hexabenzocoronene-based nanographenes: synthesis, properties, and chalcogen extrusion conversion[J]. *Chem. Sci.*, 2023, 14(33): 8905.
- [ 67 ] SHI X, MEI L, DONG C, *et al.* Photochemical skeletal editing: one-step transformation of diaryl dithiophenes into regio-defined helicenes[J]. *Chem. Sci.*, 2026, 17(20): 10082.
- [ 68 ] MA Y, ZHOU L, TAN J, *et al.* Hexabenzoperylene-cored double thiahelicenes with strong luminescence[J]. *Adv. Optical Mater.*, 2025, 13(6): 2402446.



沈程硕(1987-),男,浙江杭州人,博士研究生,浙江理工大学“百人”特聘副教授,硕士生导师。2010年毕业于兰州大学,获得学士学位,2015年毕业于法国雷恩一大,获博士学位。目前就职于浙江理工大学,主要从事手性共轭分子(螺烯、纳米石墨烯等)的设计、合成与性能研究。

E-mail: shenchengshuo@zstu.edu.cn



杨娜(1990-),女,河南开封人,博士研究生,2019年于华南理工大学获得博士学位,主要从事有机功能材料的合成。

E-mail: nayangyn@163.com



张永亮(2001-),河南省新乡人,硕士研究生,2024年于浙江理工大学攻读硕士研究生,主要从事于螺烯,纳米石墨烯方面的研究。

E-mail: methratton13@icloud.com



石佳欣(2003-),女,浙江绍兴人,硕士研究生,2025年于南昌航空大学获得学士学位,主要从事有机金属分子纳米材料的研究。

E-mail: Shi\_0816\_lvy@163.com