

面向高发光不对称因子的手性大环研究进展

李宜繁^{1,2}, 石 政^{1,2}, 蒋 星^{1,2*}

(1. 华南理工大学 前沿软物质学院 华南软物质科学与技术高等研究院, 广东 广州 510640;

2. 华南理工大学 广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 手性有机化合物是一类结构明确、可设计性强、加工便利的圆偏振发光材料,在3D显示、量子通信、光电器件等领域具有巨大的应用潜力。其中,手性大环凭借其稳定的基态与激发态构型,展现出优异的手性发光性质。本文概述圆偏振发光原理,回顾近年来发光手性大环的研究进展,总结非共轭大环、共轭大环和环带的设计与手性发光性质,尝试建立分子结构与发光不对称因子的关系,以期推动基于手性大环的新型圆偏振发光材料的开发。

关键词: 手性大环; 圆偏振发光; 发光不对称因子; 跃迁偶极矩

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260214

CSTR: 32170.14.CJL.20260214

Recent Advances in Chiral Macrocycles with High Luminescence Dissymmetry Factors

LI Yifan^{1,2}, SHI Zheng^{1,2}, JIANG Xing^{1,2*}

(1. South China Advanced Institute for Soft Matter Science and Technology, School of Emergent Soft Matter,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional and Intelligent Hybrid Materials and Devices,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

* Corresponding Author, E-mail: xingj@scut.edu.cn

Abstract: Circularly polarized luminescent (CPL) materials hold great promise for applications in 3D display, quantum communication, and optoelectronic devices. Chiral organic molecules are garnering substantial interest due to well-defined, tunable structures, and compatibility with classical processing methods like vacuum deposition. Among others, chiral macrocycles are ideal candidates for high-performance CPL materials due to their conformationally rigid frameworks, which confer stable ground- and excited-state geometries. This review summarizes recent progresses on CPL of chiral macrocycles, including non-conjugated macrocycles, conjugated macrocycles and belts. We aim to shed light on the relationship between molecular structure and the luminescence dissymmetry factor, and to guide the development of novel chiral macrocycles.

Keywords: chiral macrocycles; circularly polarized luminescence; luminescence dissymmetry factor; transition dipole moment

1 引言

圆偏振发光(circularly polarized lumines-

cence, CPL)是手性物质受到激发后发出左旋或右旋圆偏振光的现象,在3D显示^[1]、量子通信^[2]、光电器件^[3,4]等领域具有巨大的应用潜力。CPL材料性

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金面上项目(2024A1515012391)资助

This work is supported by Basic and Applied Basic Research Foundation of Guangdong Province (2024A1515012391)

能的核心参数为左右旋偏振光强度的差异,即发光不对称因子(g_{lum}),其定义式为:

$$g_{\text{lum}} = \frac{I_{\text{L}} - I_{\text{R}}}{\frac{1}{2}(I_{\text{L}} + I_{\text{R}})} \quad \#(1)$$

其中, I_{L} 和 I_{R} 分别为左旋和右旋偏振光的发光强度。当材料仅有左旋或右旋偏振光发射时, g_{lum} 达到理论极限值 ± 2 。手性大环的 g_{lum} 与吸收不对称因子(g_{abs})紧密相关,在 π - π^* 跃迁为主要机理的有机体系中 $g_{\text{lum}} \approx 0.81 \cdot g_{\text{abs}}^{[5]}$,而 g_{abs} 与跃迁偶极矩的关系为:

$$g_{\text{abs}} = \frac{4\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{m}}{\boldsymbol{\mu}^2 + \boldsymbol{m}^2} = \frac{4|\boldsymbol{\mu}| |\boldsymbol{m}| \cos \theta}{|\boldsymbol{\mu}|^2 + |\boldsymbol{m}|^2} \quad \#(2)$$

其中, $\boldsymbol{\mu}$ 为电跃迁偶极矩(electric transition dipole moment),是反映跃迁前后电子云分布变化的矢量; $\boldsymbol{m}$ 为磁跃迁偶极矩(magnetic transition dipole moment),是体现跃迁中轨道与自旋角动量变化的矢量; θ 为二者夹角。对于多数有机分子来说,跃迁前后的自旋角动量变化较小, $\boldsymbol{m}$ 主要由轨道角动量决定,其幅值通常比 $\boldsymbol{\mu}$ 小2-3个数量级。

一般情况下,由于 $|\boldsymbol{m}| \ll |\boldsymbol{\mu}|$, $g_{\text{lum}}(g_{\text{abs}})$ 近似与 $|\boldsymbol{m}|$ 和 $\cos \theta$ 成正比,与 $|\boldsymbol{\mu}|$ 成反比。提高 $|\boldsymbol{m}|$ 、降低 $|\boldsymbol{\mu}|$ 或者使二者矢量共线可以实现 $|g_{\text{lum}}|$ 的提升;当 $|\boldsymbol{\mu}| = |\boldsymbol{m}|$ 且二矢量共线时, $|g_{\text{lum}}|$ 达到最大值2。构建螺旋或闭合环状的共轭路径可以增强跃迁环电流,提升 $|\boldsymbol{m}|$ 和 $|g_{\text{lum}}|^{[6-8]}$ 。 $|\boldsymbol{\mu}|$ 与基态-激发态轨道重叠程度、轨道对称性、电子离域范围等因素相关,基态偶极矩较大的分子往往具有较大的电跃迁偶极矩,而分子对称性的设计可以调控局部电跃迁偶极矩($\boldsymbol{\mu}_{\text{local}}$)的空间排布,从而降低 $|\boldsymbol{\mu}|$,提升 $|g_{\text{lum}}|$ 。调整 $\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{m}$ 的夹角,使 θ 趋于0或 180° 也是提升 $|g_{\text{lum}}|$ 的重要手段。

当化合物的 $|g_{\text{lum}}|$ 处于 10^{-4} 量级,其手性发光较弱但可以检出;现有的结构设计可以将 $|g_{\text{lum}}|$ 提升至 10^{-3} 量级; $|g_{\text{lum}}|$ 进一步提升到 10^{-2} 甚至 10^{-1} 量级的手性有机化合物已经初步具有应用潜能,但是相关案例较少,其设计规律有待发掘。

值得注意的是,虽然本文侧重于影响 g_{lum} 的结构因素的讨论,但是实际应用需要综合考虑CPL材料的吸发光能力。CPL亮度(B_{CPL})是同时评价多种关键性质的综合指标,其定义为:

$$B_{\text{CPL}} = \varepsilon \cdot \Phi_{\text{F}} \cdot |g_{\text{lum}}|/2 \quad \#(3)$$

其中, ε 为摩尔吸光系数, Φ_{F} 表示荧光量子产率。由于 Φ_{F} 与 $|\boldsymbol{\mu}|$ 正相关^[9],而 $|g_{\text{lum}}|$ 与 $|\boldsymbol{\mu}|$ 反相关,因此,

高 Φ_{F} 与高 $|g_{\text{lum}}|$ 难以同时实现, B_{CPL} 的提升也面临巨大的挑战。

大环化合物具有多个结构单元共价连接形成的连续、闭合的环状结构。与非环化合物相比,大环化合物具有受限的构象与明确的基态和激发态构型,是实现高性能手性发光的理想材料。本文系统介绍非共轭大环、共轭大环与环带等手性大环的结构与圆偏振发光性质,尝试建立二者之间的关系。其中,非共轭大环为发色团提供相对稳定的手性环境,赋予其手性发光性质;共轭大环具有刚性结构,对发色团的空间约束更强,并且通过离域的电子结构调控发光性质;环带分子的结构砌块通过两根及以上的共价键相连,具有最高的构象稳定性和出色的手性发光潜能。从手性特征分析,大环化合物的手性既可以来源于其砌块所具有的点手性、轴手性、面手性、螺旋手性结构,也可以来源于拓扑结构诱导的构象手性。由于篇幅原因,本文主要讨论2020年以来具有较高发光不对称因子($> 10^{-3}$)的手性大环的设计、合成与溶液发光研究,对超分子组装、刺激响应性、聚集结构等高阶调控机制不展开讨论,感兴趣的读者可以参考相关综述^[10-14]。

2 非共轭手性大环

非共轭手性大环为发色团提供构象受限的手性空间,使其在受激时发出圆偏振光。它们可以通过在环结构中引入手性砌块制备,也可以通过非手性砌块的紧密排列形成稳定的手性构象实现。

2.1 点手性非共轭大环

反式-1,2-环己二胺是一种常见易得的点手性合成砌块。如图1所示,Grzybowski等人利用S,S-1,2-环己二胺与2,5-二氨基对苯二甲酸二甲酯的缩合反应,一锅法合成了环状寡聚体1-3^[15]。苯环的面对面堆积使得二聚体1仅有微弱荧光;而三聚体2具有刚性的环结构,发色团间相互作用受到削弱,量子产率提升至14%,具有较好的CPL性能,最大发射波长(λ_{max})为580 nm, $|g_{\text{lum}}|$ 达 2.3×10^{-3} ;四聚体3结构较松散,与2相同,量子产率(10%)和 $|g_{\text{lum}}|$ (1.2×10^{-3})则有所下降。

Tröger碱具有 C_2 对称的V形结构,其桥头氮原子由于桥环的约束而成为手性中心。Saito等人将Tröger碱与环对苯撑(CPP)整合得到手性大环4^[16]。4的 λ_{max} (462 nm)与[8]CPP(483 nm)相近,

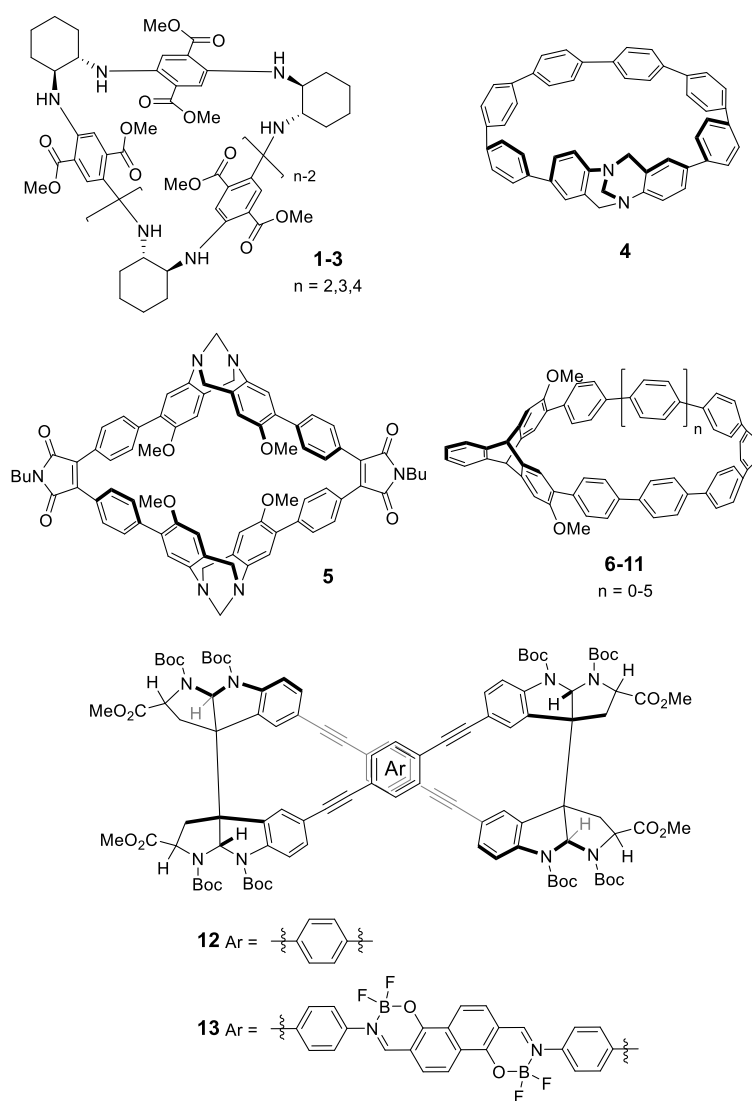


图1 点手性非共轭大环

Fig 1 Point-chiral nonconjugated macrocycles

具有较高量子产率(69%),同时 Tröger 碱诱导了前线轨道的对称性破缺,使大环具有较强的圆偏振发光, $|g_{lum}|$ 达 2.1×10^{-3} 。蔡康等人利用 Suzuki 偶联反应合成了 Tröger 碱-马来酰亚胺菱形大环 **5**^[17]。分子内给受体结构使 **5** 在甲苯中具有 74% 的高量子产率, λ_{max} 为 557 nm,同时甲氧基的引入可以调控夹角 θ ,使该大环 $|g_{lum}|$ 达 1.7×10^{-3} 。

与 Tröger 碱不同,三蝶烯本身没有手性,但取代基的引入使两个桥头碳原子成为点手性中心。江华等人将(9S,10S)-2,6-二甲氧基三蝶烯嵌入环对苯撑,制备了具有不同尺寸的杂化 CPP 大环 **6** - **11**^[18]。杂化大环的 HOMO 集中于三蝶烯基团,而 LUMO 轨道主要分布在 CPP 部分,二者重叠程度随着环尺寸增大而降低,三蝶烯向环骨架的手性传递效率减弱, $|g_{lum}|$ 呈递减趋势,分别为 $3.5 \times$

10^{-3} 、 2.7×10^{-3} 、 2.3×10^{-3} 、 1.9×10^{-3} 、 1.2×10^{-3} 和 8.1×10^{-4} ,与对苯撑数量 n 的倒数 ($1/n$) 线性相关。 Φ_F 呈现相反的变化规律,随大环尺寸增大从 56% 逐渐提升至 93%。

Oguri 等人利用天然产物中发现的多手性中心双(吡咯烷并吡啶)结构(BPI),通过 Sonogashira 偶联反应合成了具有 D_2 对称性的“8”字形大环 **12**^[19]。大环的两个二(芳基乙炔基)苯发色团处于两个平行的平面并形成一定的扭转角,形成右手螺旋分布。基态下二者距离适中,环中心的两个苯环的相互垂直构象被 C-H $\cdots\pi$ 作用所稳定。**12** 具有优异的圆偏振发光性质, Φ_F 为 74%, $|g_{lum}|$ 高达 1.1×10^{-2} , λ_{max} 为 384 nm。沿用 BPI 大环骨架,该团队制备了含有大共轭硼亚胺(boranil)发色团的大环 **13**,其 λ_{max} 红移至 576 nm^[20]。受环结构自

由度提升的影响, **13** 的手性发光性能较 **12** 有显著的降低, $|g_{lum}|$ 为 2.0×10^{-3} , Φ_F 为 54%。

2.2 轴手性非共轭大环

取代的联萘具有稳定的轴手性, 并兼具廉价易得、转化便利等优点, 是制备手性大环的明星砌块。大环的手性发光性质与联萘的两个萘单元间的二面角 φ 关系密切。如图 2 所示, Ema 等人制备了具有 D_2 对称性的苊桥连的联萘大环 **14**^[21]。 **14** 的环张力较低, 基态下 φ 分别为 96.4° 和 101.1° , 与自由的联萘砌块相近。它的两个苊发色团平行而不重叠, 形成左手螺旋分布, 平面间距为 $3.6 \text{ \AA}$, 扭转角为 42.4° ; 在激发态两个苊形成激基缔

合物, 它们的距离缩短至 $3.4 \text{ \AA}$, 相互作用进一步增强。由于 μ 与 m 反平行排列, **14** 具有优异的手性发光性质, $|g_{lum}|$ 高达 5.3×10^{-2} , Φ_F 为 23%。Ema 等人进一步合成了结构刚性提升的“四重桥连”手性大环 **15**^[22]。联萘 3,3'-位对二甲苯桥连结构将 φ 锁定为 83.9° , 两个苊发色团呈右手螺旋分布, 其基态间距为 $3.92 \text{ \AA}$, 扭转角为 47.7° ; 在激发态间距缩短至 $3.36 \text{ \AA}$, 扭转角为 50.8° 。大环 **15** 的 μ 与 m 平行排列, 在 20°C 下 $|g_{lum}|$ 为 7.7×10^{-2} ($\Phi_F = 8\%$); 在 -95°C 下 $|g_{lum}|$ 提升至 0.12 ($\Phi_F = 78\%$), B_{CL} 高达 $2600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

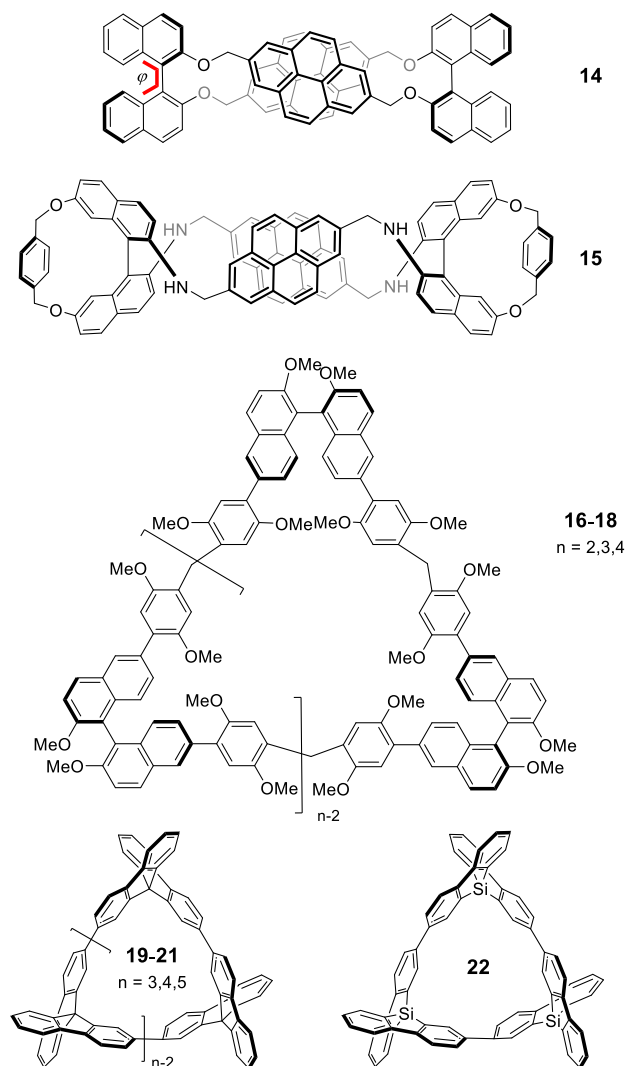


图 2 轴手性非共轭大环

Fig 2 Axially chiral nonconjugated macrocycles

联萘的共轭结构使其可以兼具手性大环的结构砌块与发色团的功能。曹德榕等人合成了含有二至四个联萘单元的联萘芳烃 **16 - 18**^[23]。联萘二

面角 φ 随着环尺寸增大而增大, 二聚体 **16** 为 70° ; 三聚体 **17** 为 105° , 与自由的联萘单体相近; 四聚体 **18** 增大至 116° 。它们的 λ_{max} (386 nm) 与 Φ_F

(48-58%)相近, $|g_{lum}|$ 则随着环尺寸增大而降低, 分别为 2.4×10^{-3} 、 1.2×10^{-3} 和 6×10^{-4} 。

取代的螺二苈具有经过螺原子同时平分两个苈环的虚拟的受限旋转轴, 是广义上的轴手性基元。Amaya 等人通过 *S*-2,2'-二溴螺苈的 Yamamoto 偶联反应, 一锅法制备环状三聚体 **19**、四聚体 **20**和五聚体 **21**^[24]。它们具有可观的圆偏振发光, 量子产率极高(93-95%), $|g_{lum}|$ 分别为 1.9×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 1.9×10^{-3} 。Amaya 等人将螺原子由碳替换为硅, 得到三聚螺硅苈大环 **22**^[25]。**22**的量子产率(80%)与 **19**相近, 但 $|g_{lum}|$ 下降至 1.2×10^{-3} 。TD-DFT 计算表明, **22**的一个螺硅二苈单元在激发态发生平面化, 导致前线轨道离域程度下降, 使得 $|\mu|$ 提高而 $|g_{lum}|$ 降低。**19**与 **22**的性质差异展示了结构细微变化对大环圆偏振发光的影响。

2.3 构象手性非共轭大环

拓扑结构对构象的约束是大环化合物的关键特征。环结构可以稳定部分手性构象, 从而产生不依赖点手性、轴手性等经典手性元素的稳定可拆分的手性结构, 即构象手性大环。构象手性现象具有一定的普遍性, 在柱芳烃和杯芳烃等体系中得到了较深入的研究。

2.3.1 柱芳烃型构象手性大环

柱芳烃具有竖直排布的苯环单元, 环上的取代基呈左手或右手螺旋排列。取代基较小的柱芳烃的两种手性构象可以通过苯环的转动相互转化。增加取代基的位阻可以抑制苯环翻转, 从而获得稳定、可拆分的手性构象。

如图3所示, Tanaka 等人在柱[5]芳烃上下两侧分别引入五个苈基甲氧基和环己基甲氧基, 提高了 **23**的构象稳定性, 其对映异构体可以通过手性 HPLC 分离^[26]。由于苈基团在柱芳烃同侧的紧密的空间排布, **23**具有较强的圆偏振发光, $|g_{lum}|$ 达 3.2×10^{-3} , Φ_F 为 15%。Tanaka 等人进一步合成了发色团与柱芳烃骨架整合的大环 **24**和 **25**^[27], 并利用手性 HPLC 完成外消旋体的拆分。作者利用二者相近的发色团结构及空间排布, 探究了电子效应对手性发光性质的影响。基态偶极矩较小的甲氧基大环 **24**的 $|g_{lum}|$ 为 5.1×10^{-3} , 优于酰基大环 **25** (4.0×10^{-4}), 二者的 Φ_F 分别为 11% 和 77%。这与 $|\mu|$ 与 Φ_F 正相关、与 $|g_{lum}|$ 的反相关的理论一致, 也说明了在结构框架不变的前提下, Φ_F 和 $|g_{lum}|$ 同步提升的挑战性。

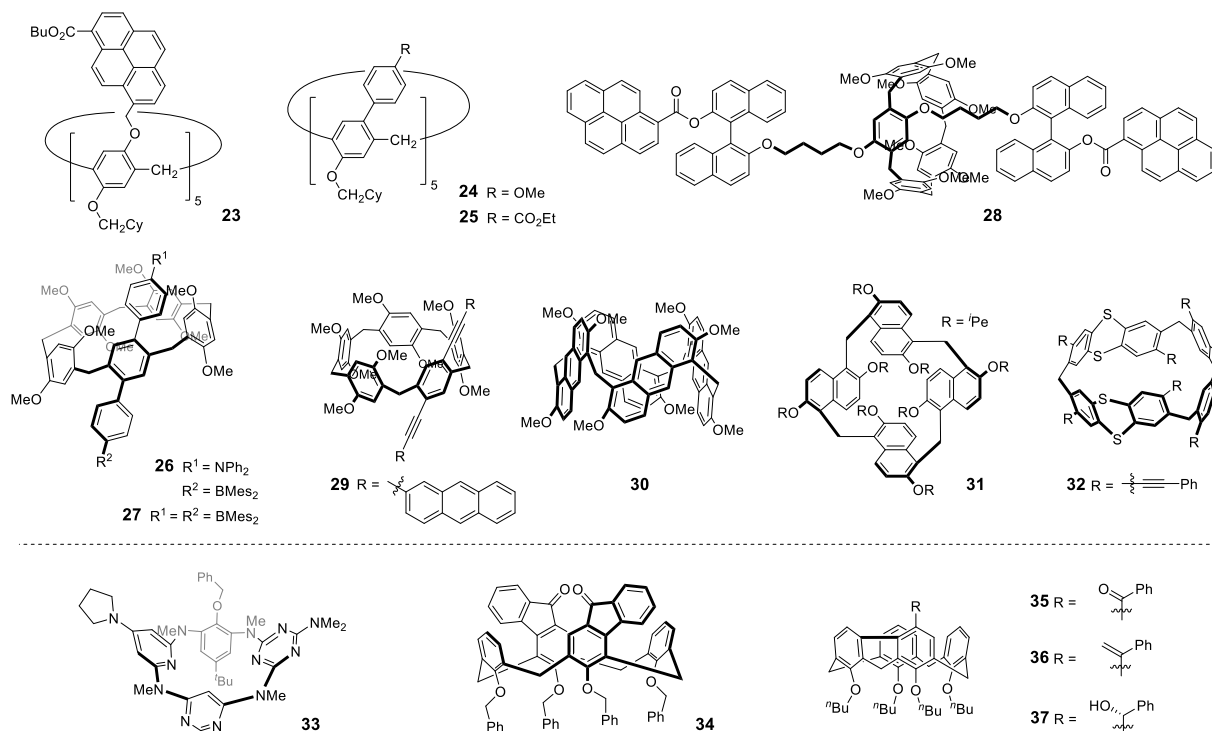


图3 构象手性非共轭大环

Fig 3 Conformationally chiral nonconjugated macrocycles

与所有苯环均有大位阻取代基的柱芳烃 **23** - **25**不同, 陈磅宽等人在柱[5]芳烃的一个苯环上

引入位阻极大的三芳基胺和三芳基硼基团, 制备了可拆分的手性大环 **26**^[28]。给电子和吸电子基团

空间分离的结构使 **26** 具有巨大的基态偶极, $|g_{lum}|$ 仅有 6.6×10^{-4} 。该团队进一步合成了双(三芳基硼烷)柱芳烃大环 **27**^[29]。该大环的分子内电荷转移性质被显著削弱,同时,其 C_2 对称结构使得 μ_{local} 部分抵消,整体 μ 变小, CPL 性能显著提升, $|g_{lum}|$ 为 6.1×10^{-3} , Φ_F 为 33%。杨成、韦雪琴等人以茈萘官能化的联萘为大位阻基团,稳定柱[5]芳烃的构象手性结构,获得了四种构型异构体^[30]。其中,联萘为 *R* 构型、柱芳烃为 *R_p* 构型的 *RR_p*-**28** 具有出色的 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 达 1.7×10^{-2} , 显著优于其差向异构体 *SR_p*-**28** ($|g_{lum}| = 7.8 \times 10^{-3}$)。

构象手性大环通常以外消旋体形式存在,其对映体分离依赖于手性 HPLC,难以大规模开展。王威等人利用对映选择性的 Sonogashira 偶联反应,将消旋前体以最高 97% 的 *ee* 值转化为大位阻炔基官能化的手性柱[5]芳烃^[31]。其中,由二(2-萘基乙炔基)取代的柱芳烃 **29** 具有较好的手性发光性能, $|g_{lum}|$ 达 1.3×10^{-3} 。以 **29** 作为大环组分构建[2]轮烷,可以利用机械键对环构象的锁定作用实现 $|g_{lum}|$ 的进一步提升。

除了增大侧链位阻以外,在大环骨架中引入体积更大、翻转更为困难的芳香砌块也是获得构象手性柱芳烃的有效方法。陈传峰等人通过 2,6-二甲氧基萘与多聚甲醛的缩合反应,制得具有宝塔状结构的塔[4]芳烃 **30**^[32]。萘的翻转位阻使得 **30** 具有稳定的手性构象,可通过手性 HPLC 完成拆分,其对映体具有较强的 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 达 5.3×10^{-3} , Φ_F 为 37%, λ_{max} 为 460 nm。Gaeta 等人合成了具有 1,5-二取代萘单元的棱柱芳烃 **31**^[33]。虽然萘的体积和翻转位阻较小,但是受益于 **31** 狭窄的孔隙,其手性构象较稳定,可以完成对映体的拆分, $|g_{lum}|$ 达 8.0×10^{-3} , Φ_F 为 23%, λ_{max} 为 375 nm。朱克龙等人通过 Lewis 酸催化的 2,7-二甲氧基萘与甲醛的缩合反应,合成萘大环,并引入苯乙炔基团制备 **32**^[34]。**32** 具有良好的构象稳定性, $|g_{lum}|$ 达 5.0×10^{-3} , λ_{max} 为 486 nm。

2.3.2 杯芳烃型构象手性大环

杯芳烃具有上大下小的杯状结构,其芳环通常可以快速上下翻转,因而构象比柱芳烃更为灵活。在杯芳烃窄口处引入大位阻取代基团可以抑制芳环翻转,从而获得可拆分的手性结构。在一些文献中,这类结构被称为固有手性大环^[10-14]。考虑到其手性来源于拓扑结构对构象的约束,本文

将其归类为构象手性大环。

王梅祥等人利用钯催化不对称胺化反应,实现了从线性前体到 ABCD 型杂杯[4]芳烃 **33** 的对映选择性合成, *ee* 值最高达 99%^[35]。**33** 呈现出上下交替的构象,处于环内侧的苄基抑制了芳环翻转,保证了大环的构象稳定性。**33** 具有可观的 CPL 性能, λ_{max} 为 500 nm, $|g_{lum}|$ 达 2.0×10^{-3} 。

蔡泉等人利用钯催化不对称 C-H 芳基化反应,将二芳基酮转化为茱酮,实现了手性杯[4]芳烃 **34** 的对映选择性合成^[36]。茱酮砌块与苄基取代基赋予大环优异的构象稳定性。**34** 的手性发光性质优异, λ_{max} 在 525 nm, $|g_{lum}|$ 高达 1.9×10^{-2} , Φ_F 为 7.2%。

佟硕、王梅祥等人发展了去对称化跨环脱氢芳环-芳环偶联策略,合成了手性杯芳烃大环 **35-37**^[37]。具有共轭羰基和烯烃的 **35** 和 **36** 表现出较好的 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 分别为 5.0×10^{-3} 和 4.9×10^{-3} , 对应 λ_{max} 分别为 515 nm 和 443 nm; 共轭结构较小的 **37** 的 $|g_{lum}|$ 降至 1.7×10^{-3} , λ_{max} 蓝移至 383 nm, 表明了发色团对圆偏振发光性能的直接调控。

3 共轭手性大环

共轭大环由不饱和砌块共价连接形成,具有比非共轭大环更强的刚性和更明确的几何构型。共轭大环离域的电子结构有利于增强跃迁环电流,从而提高 $|m|$ 与 $|g_{lum}|$ 。本节主要讨论含有轴手性、面手性与螺旋手性等手性元素的共轭大环,以及不含有手性砌块的构象手性共轭大环。

3.1 轴手性共轭大环

联萘稳定的手性结构与共轭的电子结构使其成为构建共轭手性大环的优选砌块。如图 4 所示, Mazaki 等人将 7,7'-二取代的 (*R*)-2,2'-二甲氧基联萘嵌入环[6]对苯撑,得到了手性大环 **38**, 其 $|g_{lum}|$ 达 4.4×10^{-3} , λ_{max} 为 386 nm, Φ_F 为 17%^[38]。理论计算显示,环张力使基态下 φ 为 90.8° , 在激发态被进一步压缩至 81.7° 。杜平武等人报道了分别含有一个和两个联萘基元的 CPP 大环 **39** 与 **40**^[39]。虽然尺寸相近,但是联萘数量的不同使得它们的电子性质有较大的差异,分别呈现蓝色 (444 nm) 和紫色 (390 nm) 发光, Φ_F 为 26% 和 25%。它们的 $|g_{lum}|$ 相近,分别为 1.1×10^{-3} 和 1.2×10^{-3} 。

Mazaki 等人制备了 (*S*)-2,2'-二甲氧基联萘的

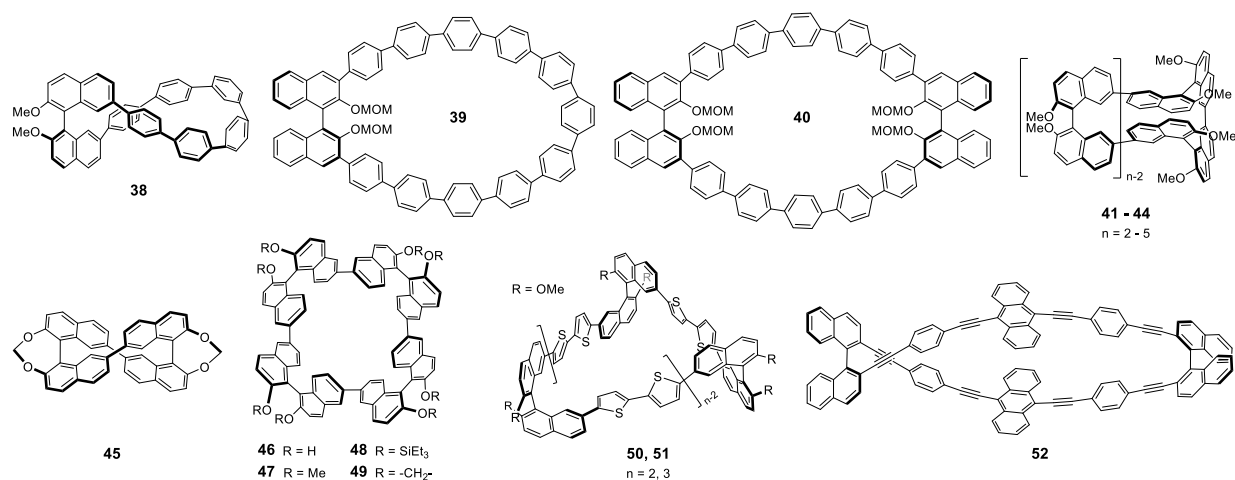


图4 轴手性共轭大环

Fig 4 Axially chiral conjugated macrocycles

环状寡聚体41-44^[40]。二聚体41和三聚体42具有显著的环张力, φ 为65.9°和84.4°;四聚体43无环张力, φ 为104.9°;五聚体44的环张力使 φ 增长为112.5°。大环的手性光学性质与 φ 显著相关:41-43的 $|g_{lum}|$ 分别为 3.6×10^{-3} 、 6.4×10^{-3} 和 6.0×10^{-3} , λ_{max} 分别为370 nm、382 nm和386 nm;五聚体44的圆偏振发光方向发生反转, $|g_{lum}|$ 降低至 2.4×10^{-3} , λ_{max} 红移至393 nm。Hasegawa等人进一步通过亚甲基连接2,2'-联二萘酚调控联萘砌块二面角,制备了“8”字形二聚体大环45^[41]。亚甲基桥结构将联萘二面角 φ 压缩至52.5°,提升了 $|m|$, $|g_{lum}|$ 达 1.4×10^{-2} , λ_{max} 为403 nm, Φ_F 为12%。

Ema等人通过6,6'-二溴联萘的Yamamoto偶联反应,制备了具有 D_4 对称性的全顺式联萘四聚大环46-49^[42]。取代基能够改变联萘砌块二面角,进而影响大环CPL的偏振方向与强度。46的分子内氢键使 φ 收窄至59.5°,没有CPL信号;47和48的 φ 分别为66-74°和71°,均有较强的CPL, $|g_{lum}|$ 为 5.5×10^{-3} 和 4.4×10^{-3} ;桥连结构将49的 φ 压缩至46-49°,CPL偏振方向发生翻转, $|g_{lum}|$ 为 2.0×10^{-3} 。TD-DFT计算表明,CPL在 φ 约60°处发生翻转,与大环46手性发光的缺失和49偏振方向翻转等实验现象吻合。

Hasegawa等人报道了联噻吩连接的联萘二聚大环50和三聚大环51^[43]。由于联噻吩单元可采取顺式或反式取向,大环50和51存在多种能量相近的构象异构体。50的CPL光谱表现出罕见的正负双发射型(bisignate)信号,即单一化合物发射光谱中出现信号翻转,同时具有左旋与右旋的圆偏振发光;51呈现较强的常规CPL信号, $|g_{lum}|$

为 3.2×10^{-3} 。计算表明,环张力使得50存在两种最大发射波长不同、圆偏振方向相反的激发态构象,它们的发光光谱叠加导致了实验观测到的双发射型CPL信号;低张力大环51则不存在类似的构象问题。

Ohe等人报道了含有两个联萘单元的芳基乙炔基大环52^[44]。联萘使两条芳基乙炔链形成右手螺旋分布,其结构自由度允许苣基团在激发态形成激基二聚体,从而拉近两条共轭链并锁定大环构象。52的CPL性能优异,在氯仿中 $|g_{lum}|$ 为 1.1×10^{-2} , Φ_F 达到49%, λ_{max} 为680 nm,延伸到近红外区;在甲醇中 $|g_{lum}|$ 达 2.1×10^{-2} 。

3.2 面手性共轭大环

[2.2]对环蕃(以下简称为“环蕃”)本身具有 D_{2h} 对称性,而取代基的引入在降低对称性的同时增大了苯环翻转能垒,使环蕃成为一种稳定的面手性结构。值得注意的是,当取代基分别连接环蕃上层和下层苯环时,环蕃不是严格意义上的共轭单元;但是考虑到其显著的分子内跨空间相互作用,本文将环蕃归类为共轭片段。

如图5所示,江华等人将对位二取代的环蕃嵌入环对苯撑骨架,利用环张力与环蕃的空间位阻,获得手性结构稳定的大环53^[45]。该大环具有较好的圆偏振发光性质, $|g_{lum}|$ 为 3.1×10^{-3} , Φ_F 达71%。Tanaka等人将伪间位二乙炔基环蕃与环对苯撑结合,制备了手性大环54-57^[46]。尺寸最小的54具有最强的结构刚性,CPL性能较出色, $|g_{lum}|$ 为 2.9×10^{-3} 。随着对苯撑重复单元增多,环蕃的手性传递效率下降, $|g_{lum}|$ 逐渐减小(55~ 2.7×10^{-3} ,56~ 2.3×10^{-3} ,57~ 1.9×10^{-3}),但 Φ_F 有一

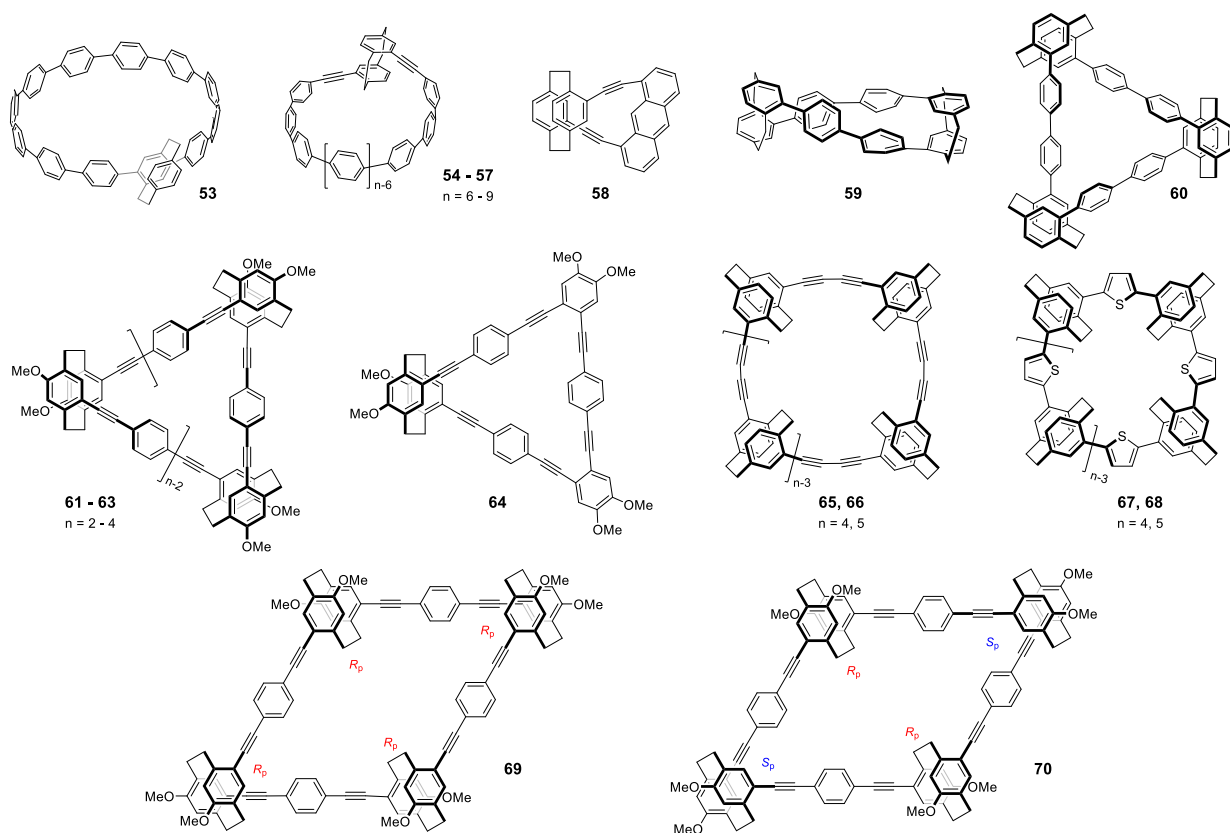


图 5 面手性共轭大环

Fig 5 Planar-chiral conjugated macrocycles

定的提升(54 ~ 69%, 55 ~ 72%, 56 ~ 78%, 57 ~ 82%)。Morisaki 等人将伪邻位二炔基环蕃与葱连接,构建了具有紧凑的扭曲结构的手性大环 58,实现了较强的圆偏振发光, $|g_{lum}|$ 达到了 1.8×10^{-3} , Φ_F 为 40%^[47]。

Mazaki 等人报道了联苯桥连的环蕃双螺旋大环 59 和三角形大环 60^[48]。两个大环具有较高的 Φ_F (59 ~ 70%, 60 ~ 83%), $|g_{lum}|$ 均为 1.6×10^{-3} 。Tanaka 等人以伪邻位二炔基环蕃为原料,通过 Sonogashira 偶联反应合成了手性大环 61-63^[49]。二聚大环 61 的 μ 和 m 几乎正交($\theta = 91.2^\circ$),未检出 CPL 信号;三聚大环 62 和四聚大环 63 具有较强的 CPL, $|g_{lum}|$ 分别为 2.5×10^{-3} 和 1.8×10^{-3} , Φ_F 分别为 77% 和 78%, λ_{max} 约为 400 nm。Morisaki 等人将 62 的两个环蕃替换为苯环,制备了结构简化的单环蕃大环 64^[50]。64 的 λ_{max} 红移至 450 nm,量子产率与 62 相当, $|g_{lum}|$ 则有显著提高,达 7.6×10^{-3} 。理论计算表明,不同于 62 相对定域的轨道分布,64 的前线轨道离域于整个大环,有利于减小 $|\mu|$ 、提高 $|g_{lum}|$ 。

Mayor 等人报道了 1,3-丁二炔桥连的环蕃大

环 65 和 66^[51]。炔键桥连结构使得大环具有优异的环内共轭,最大吸收波长长达 370 nm,与相应的线性聚合物相似。65 和 66 展现出可观的 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 同为 3×10^{-3} ,但 Φ_F 仅为 9% 和 2%。该团队通过丁二炔到噻吩的化学转化,完成了从 65 / 66 到大环 67 / 68 的合成后转化^[52]。噻吩的引入将 λ_{max} 从 385 nm 红移至 425 nm,提高了 Φ_F (15%),但削弱了其圆偏振发光,使 $|g_{lum}|$ 降至 2×10^{-3} 。

Tanaka 等人报道了骨架相似而手性结构不同的四环蕃大环 69 和 70^[53]。69 的四个环蕃均为 R_p 构型,它们的上层与下层的苯环分别共平面,形成类四棱柱结构;70 中两个 R_p 和两个 S_p 的环蕃单元交替连接,形成了扭曲交错的三维结构。69 和 70 均具有强荧光发射, Φ_F 超过 73%。69 的 μ 和 m 几乎正交($\theta = 88.8^\circ$), $|g_{lum}|$ 仅有 3.8×10^{-4} ;而具有交错堆叠结构的 70 的 θ 为 80.1° , $|g_{lum}|$ 达 2.8×10^{-3} 。

3.3 螺旋手性共轭大环

螺烯是一种常见的螺旋手性结构,具有全耦合的共轭结构和较强的刚性,是构建手性大环的常用砌块。如图 6 所示, Durola、Coquerel 等人合成了“8”字形[5]螺烯二聚大环 71,并通过手性 HPLC

拆分外消旋体^[54]。**71**表现出较好的 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 达 5.0×10^{-3} , 并且具有优异的稳定性, 在 214 °C 加热 16 天无消旋现象。Matsuda 等人合成了对苯撑桥连的“8”字形[5]螺烯大环 **72**, 它具有优异的手性发光性能, $|g_{lum}|$ 高达 1.5×10^{-2} ^[55]。计算表明, 大环

在激发态下仍保持 D_2 对称性, μ 被有效削弱; 对苯撑与螺烯协同增强了 $|m|$; 此外, μ 与 m 几乎平行, $\cos\theta$ 达 0.94。基于以上分析, 作者提出利用 D_2 对称性结构设计, 实现 μ 和 m 平行排列, 从而提升手性大环圆偏振发光性能的研究思路。

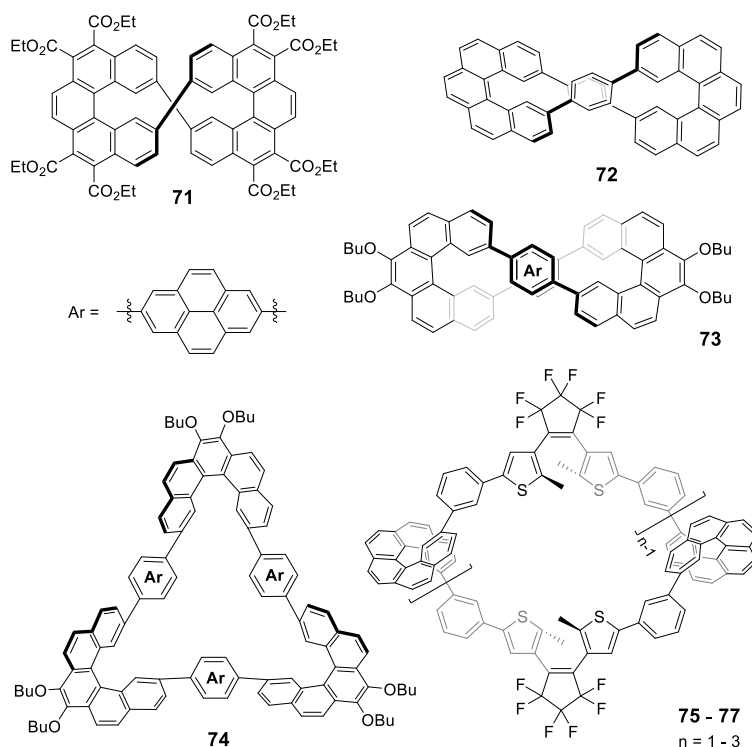


图 6 螺旋手性共轭大环

Fig 6 Helically chiral conjugated macrocycles

吴继善等人通过 Suzuki 反应合成了具有[5]螺烯和稠环芳烃交替结构的“8”字形大环和莫比乌斯大环, 实现了优异的手性发光性能^[56]。“8”字形大环的 D_2 对称结构使其 μ 和 m 平行排列, 苣桥连大环 **73** 的 $|g_{lum}|$ 达到了 3.8×10^{-2} , Φ_F 为 43%。结构更复杂的莫比乌斯环构型三聚大环 **74** 因 $|m|$ 被削弱, $|g_{lum}|$ 降至 7.5×10^{-4} 。

黄银娟等人^[57]通过 Suzuki 偶联“一锅法”制备了三种[6]螺烯与二噻吩基乙烯(DTE)大环 **75-77**, 并通过 HPLC 拆分得到了光学纯对映体。螺烯-DTE 给受体结构的环状分布使得大环具有较低 μ 和较大的 $|m|$, 并且 θ 在 60-70° 内; **75_p**、**76_{pp}** 和 **77_{ppp}** 的 $|g_{lum}|$ 分别为 5.9×10^{-3} 、 1.1×10^{-2} 和 1.3×10^{-2} , Φ_F 分别为 6%、11% 和 13%, 证明了通过大环分子的尺寸调控手性发光的可行性。

3.4 构象手性共轭大环

环张力可以大幅提升共轭大环中芳环转动能垒, 抑制芳环转动, 产生构象手性大环。如图 7 所

示, Isobe 等人制备了 2,8-亚 ■ 基首尾相连的圆柱状环[4] ■ 撑大环 **78** 和 **79**^[58]。由于 ■ 单元的旋转能垒高达 26 kcal/mol, **78** 和 **79** 在室温下无法相互转化。环张力也使 ■ 竖直于大环径向平面, 各 ■ 片段的 μ_{local} 在圆柱体径向方向的分量相互抵消, μ 沿轴向分布; m 由 μ_{local} 和圆柱体径向矢量 r 决定 ($m \propto r \cdot \mu_{local}$), 同样沿轴向分布。TD-DFT 计算显示, **78** 的 μ 为 1.25×10^{-18} esu·cm, 略低于多数大环; 而 $|m|$ 则为 2770×10^{-20} erg·G⁻¹, 高出常规大环 3 个数量级。由于 μ 与 m 的反平行排布 ($\theta = 180^\circ$), **78** 具有极优异的手性发光, 兼具高 $|g_{lum}|$ (0.152) 和高 Φ_F (80%); 构象异构体 **79** 的 μ 与 m 夹角为 152° , $|g_{lum}|$ 也达到了 0.101, Φ_F 达 74%。随后, Isobe 等人进一步制备了 D_3 对称的二苯并 ■ 三元环, 并分析了其 $|g_{lum}|$ 的尺寸依赖特性^[59]。由于 $|m|$ 与 r 成正比, 因此可以通过增大该类圆柱体形大环的半径增大 $|m|$, 从而提升 $|g_{lum}|$ 。

杜平武等人以二溴蒽为原料, 高效完成了四

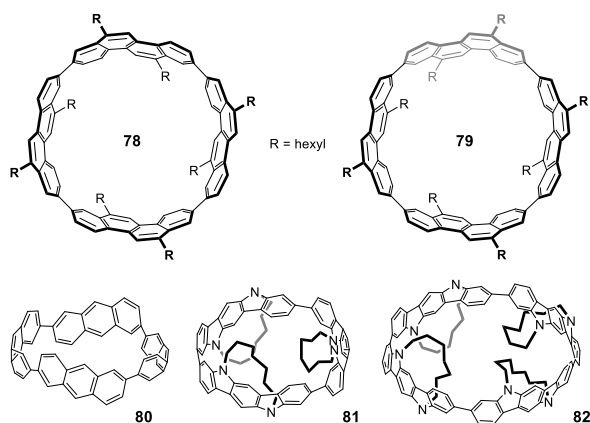


图 7 构象手性共轭大环

Fig 7 Conformationally chiral conjugated macrocycles

聚蒽大环 **80** 的选择性合成, 并通过 HPLC 拆分得到光学纯的对映异构体^[60]。该大环具有 D_4 对称性的圆柱结构和突出的 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 高达 0.103, λ_{max} 在 536 nm, Φ_F 为 18%。

丁黎明等人提出“手性牵引链”导向合成策略, 通过在成环单元中引入具有平面手性的烷基链, 显著增大不同构象之间的能量差, 从而选择性地获得目标对映体^[61]。作者合成了 D_3 和 D_4 对称

的咪唑型大环 **81** 和 **82**。它们的烷基链位于环内侧, 沿螺旋轴方向具有巨大的 m , 且与 μ 平行 (θ 为 1.3° 和 0°)。两个大环的 λ_{max} 分别为 469 nm 和 438 nm, $|g_{lum}|$ 达 6.4×10^{-2} 和 4.4×10^{-2} , Φ_F 为 25% 和 43%。

4 环 带

环带分子的各片段通过两根及以上化学键相连, 断开任一化学键都无法将环带解开为线性分子。因此, 环带分子无法发生单键旋转或构象折叠, 具有比一般大环更刚性的结构和突出的圆偏振发光潜力。

4.1 部分共轭手性环带

如图 8 所示, Tanaka 等人利用铑催化炔烃三聚环化反应完成锯齿型环带 **83** 的对映选择性合成, 其 $|g_{lum}|$ 达 1.6×10^{-3} , 量子产率为 4.4%^[62]。CD 光谱表明, 间位取代的苯环阻断了 π -共轭的延伸, 环带中发色团为对位连接的三联苯。Tanaka 等人通过在环骨架中引入萘单元实现 π -扩展, 合成了 CPL 性能增强的环亚苯基-萘环带 **84**, 其 $|g_{lum}|$ 达到 3.6×10^{-3} ^[63]。

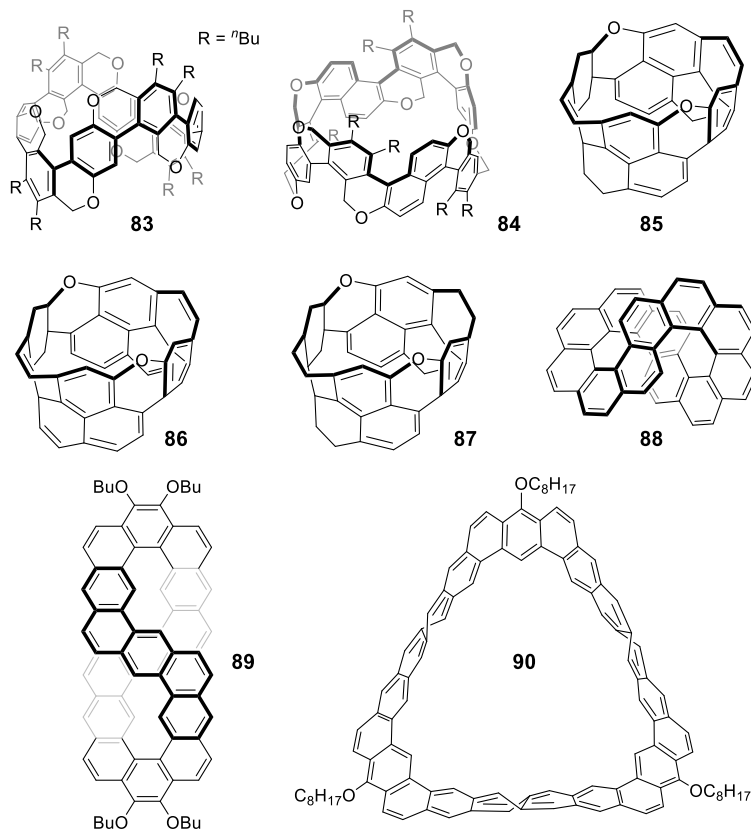


图 8 手性环带分子

Fig 8 Chiral molecular belts

王梅祥等人发展了双向环化策略,合成了共轭程度不同的氧掺杂锯齿型环带分子 **85** - **87**^[64]。这三种大环具有突出的 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 为 1.5×10^{-2} 、 2.2×10^{-2} 和 1.7×10^{-2} , λ_{max} 分别为 451 nm、478 nm 和 461 nm。TD-DFT 计算表明,高度刚性的带状结构使得 μ 和 m 沿 C_2 旋转轴平行排列,有效提升了 $|g_{lum}|$ 。

4.2 全共轭手性环带

全共轭纳米环带将 π 共轭体系限制在封闭且结构刚性极强的环状骨架中。Itami 等人将两个同手性的[6]螺烯单元先首尾相连成环,再进行稠环化,形成了一个由 12 个苯环连续稠合而成的完全共轭、螺旋扭曲的“8”字型环带 **88**^[65]。该分子结构紧凑,中心的两层苯环间距仅有 3.15 Å。**88** 在 517 nm 具有较强的手性发光, $|g_{lum}|$ 值达到 6.3×10^{-3} 。

吴继善等人通过苯并稠合策略构建了基于[6]螺烯单元的 D_2 对称全稠合扭转碳纳米带 **89**^[66-67]。该大环的高对称性与紧密的空间压缩效应促进了 μ 和 m 的平行排列, $|g_{lum}|$ 达 1.0×10^{-2} 。吴继善等人还报道了具有三重扭曲莫比乌斯拓扑结构的全共轭环带 **90**,其 $|g_{lum}|$ 为 8.0×10^{-3} , Φ_F 为 14%^[68]。理论计算表明,**90** 的 π 轨道在整个骨架中离域,有利于产生较大的 m ;其 D_3 对称结构和全共轭骨架使得 μ 在大环局部相互抵消,并使 θ 接近 0° 。

5 总结与展望

手性大环具有刚性的骨架和可控的拓扑构型,在激发态构象稳定性和偶极矢量调控方面展现出独特优势,是实现高 $|g_{lum}|$ 手性发光的重要载体。本文总结了近年来手性大环在圆偏振发光领域的研究进展,重点分析了非共轭大环、共轭大环及环带中分子结构与发光不对称因子之间的关

联。已有多例体系成功将 g_{lum} 值提升至 10^{-2} 甚至 10^{-1} 量级,为高性能手性发光材料的开发提供了重要范例。

值得注意的是, Matsuda 等人提出的关于 D_2 对称性结构可以降低大环 $|\mu|$ 、形成 μ 与 m 共线排布的分析^[55]在多个案例中得到验证:非共轭大环 **14** 和 **15** 的 $|g_{lum}|$ 达到了 10^{-2} ,其 $|\mu|$ 分别为 1.17×10^{-18} 和 1.15×10^{-18} esu·cm,较 **5** - **11** 降低约 5-10 倍;共轭大环 **45** 和 **52** 的 $|\mu|$ 分别为 4.10×10^{-18} 和 1.76×10^{-18} esu·cm,它们的 $|g_{lum}|$ 均超过 10^{-2} 。类似地,螺烯大环 **72**、**73** 和 **77** 的 $|\mu|$ 分别为 0.50、0.75 和 1.27×10^{-18} esu·cm,因而具有较高的 $|g_{lum}|$ 。

除具有 D_2 对称性的“8”字形大环外,具有 D_n 对称性的圆柱形大环 **78**、**80** 和 **81** 等同样具有突出的 $|g_{lum}|$ 。它们的结构片段的 μ_{local} 互相抵消, $|\mu|$ 较小,且 μ 与 m 共线;同时由于 $|m|$ 的尺寸依赖特性 ($m \propto r - \mu_{local}$),可通过增大圆柱体直径增大 $|m|$,提高 $|g_{lum}|$ 。计算表明,**78** 的 $|m|$ 为 2770×10^{-20} erg·G⁻¹,较常规大环高 3 个数量级;**81** 的 $|m|$ 也达到了 16.95×10^{-20} erg·G⁻¹。

虽然已有研究证实了手性大环可以实现较高 $|g_{lum}|$,但该领域仍然存在较大的研究空间:合成路线复杂,环化效率低;对映体分离依赖于手性 HPLC,难以规模化制备;在高效率、窄光谱的 OLED 器件化应用等方面缺乏探索。针对上述挑战,未来研究可以聚焦于以下几个方向:一是在分子层面,开展大环结构的设计,发展新型环化反应,实现大环的高效合成与 μ 和 m 的有效调控;二是发展对映选择性合成策略,实现光学纯手性大环高选择性合成;三是探究手性大环在 OLED 等器件中的应用,建立材料结构与器件性能间的构效关系。

参 考 文 献:

- [1] Di Nuzzo D, Kulkarni C, Zhao B, *et al.* High circular polarization of electroluminescence achieved via self-assembly of a light-emitting chiral conjugated polymer into multidomain cholesteric films [J]. *ACS Nano*, 2017, 11 (12): 12713-12722.
- [2] Mukthar N F M, Schley N D, Ung G. Strong circularly polarized luminescence at 1550 nm from enantiopure molecular erbium complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(14): 6148-6153.
- [3] Guo J Y, Wang X K, He J W, *et al.* Generation of radial polarized Lorentz beam with single layer metasurface[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 6(1): 1700925.
- [4] 黎德尔,罗浩霖,曾群英等.一种非侵入式手性光学微腔结构实现高效率圆偏振量子点发光二极管[J]. *发光学报*, 2026, 47(05): 835-845.

- Li D, Luo H, Zeng Q, *et al.* A non-invasive chiral optical microcavity enabling efficient circularly polarized quantum dot light-emitting diodes[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(5): 835-845.
- [5] Tanaka H, Inoue Y, Mori T. Circularly polarized luminescence and circular dichroisms in small organic molecules: Correlation between excitation and emission dissymmetry factors[J]. *ChemPhotoChem*, 2018, 2(5): 386-402.
- [6] Uceda R G, Cruz C M, Míguez-Lago S, *et al.* Can magnetic dipole transition moment be engineered?[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 63(4): e202316696.
- [7] He T, Lin M, Wang H, *et al.* Chiral cylindrical molecule with absorption dissymmetry factor towards theoretical limit of 2 [J]. *Adv. Theory Simul.*, 2023, 7(2): 2300573.
- [8] Fukunaga T M, Sawabe C, Matsuno T, *et al.* Manipulations of chiroptical properties in belt-persistent cycloarylenes via desymmetrization with heteroatom doping[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(35): 19097-19101.
- [9] Sun S, Wu L, Bai P, *et al.* Fluorescence enhancement in visible light: Dielectric or noble metal?[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(28): 19324-19335.
- [10] Hasegawa M, Nojima Y, Mazaki Y. Circularly polarized luminescence in chiral π -conjugated macrocycles[J]. *ChemPhotoChem*, 2021, 5(12): 1042-1058.
- [11] Wang J-Q, Han X-N, Han Y, *et al.* Advances in circularly polarized luminescence materials based on chiral macrocycles [J]. *Chem. Commun.*, 2023, 59(88): 13089-13106.
- [12] Chen J-F, Gao Q-X, Yao H, *et al.* Recent advances in circularly polarized luminescence of planar chiral organic compounds[J]. *Chem. Commun.*, 2024, 60(53): 6728-6740.
- [13] Du C-B, Long Y-J, Han X-N, *et al.* Recent advances in novel chiral macrocyclic arenes[J]. *Chem. Commun.*, 2024, 60(92): 13492-13506.
- [14] 张玥,王梅祥,佟硕. 固有手性大环的圆偏振发光性能 [J]. 中国科学:化学, 2026, 56(4): 1032-1048.
Zhang Y, Wang M-X, Tong S. Circularly polarized luminescence of inherently chiral macrocycles[J]. *Sci. Sin. Chim.*, 2026, 56(4): 1032-1048.
- [15] Nowak K, Morawski O, Zinna F, *et al.* Strong chiroptical effects in the absorption and emission of macrocycles based on the 2,5-diaminoterephthalate minimal fluorophore[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2023, 29(45): e202300932.
- [16] Yoshigoe Y, Shimada H, Takaki T, *et al.* Synthesis and isolation of a homochiral nanohoop composed of a Tröger's base and hexaparaphenylene[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2024, 30(16): e202304059.
- [17] Song Z H, Ma Y F, Han H, *et al.* Enantiopure macrocycles based on Tröger's base and diphenyl maleimide exhibiting strong chiral emission and host-guest properties[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2024, 31(3): e202403271.
- [18] Guo S, Liu L, Li X, *et al.* Highly luminescent chiral carbon nanohoops via symmetry breaking with a triptycene unit: Bright circularly polarized luminescence and size-dependent properties[J]. *Small*, 2023, 20(14): 2308429.
- [19] Honda T, Ogata D, Tsurui M, *et al.* Rapid synthesis of chiral figure-eight macrocycles using a preorganized natural product-based scaffold[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(9): e202318548.
- [20] Murakami S, Honda T, Fushiki T, *et al.* Dynamic covalent platform for chiroptically tunable figure-eight macrocycles from preorganized alkaloidal scaffolds[J]. *JACS Au*, 2026, 6(2): 1089-1101.
- [21] Takaishi K, Murakami S, Yoshinami F, *et al.* Binaphthyl-bridged pyrenophanes: Intense circularly polarized luminescence based on a D_2 symmetry strategy[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(27): e202204609.
- [22] Takaishi K, Sato Y, Ema T. Quadruply bridging strategy intensifies circularly polarized luminescence of azapyrenophanes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, 148(6): 5923-5929.
- [23] Sun Z, Zhong J, Tang H, *et al.* Chiral binaphthyl[n]arene gel: Controlled gelation ability and stepwise amplification of circularly polarized luminescence[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 13(6): 2402460.
- [24] Zhu K, Kamochi K, Kodama T, *et al.* Chiral cyclic [n]spirobifluorenylenes: Carbon nanorings consisting of helically arranged quaterphenyl rods illustrating partial units of woven patterns[J]. *Chem. Sci.*, 2020, 11(35): 9604-9610.
- [25] Nakazono R, Hu W, Hirose T, *et al.* Synthesis and characterization of a cyclic trimer of a chiral spirobifluorene[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2024, 30(45): e202401343.
- [26] Kato K, Ohtani S, Gon M, *et al.* Cyclic arrays of five pyrenes on one rim of a planar chiral pillar[5]arene[J]. *Chem. Sci.*, 2022, 13(44): 13147-13152.
- [27] Kato K, Kurakake Y, Ohtani S, *et al.* Discrete macrocycles with fixed chirality and two distinct sides: Dipole-dependent

- chiroptical response[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(37): e202209222
- [28] Chen J F, Yin X, Wang B, *et al.* Planar chiral organoboranes with thermoresponsive emission and circularly polarized luminescence: Integration of pillar[5]arenes with boron chemistry[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(28): 11267-11272.
- [29] Chen J-F, Gao Q-X, Liu L, *et al.* A pillar[5]arene-based planar chiral charge-transfer dye with enhanced circularly polarized luminescence and multiple responsive chiroptical changes[J]. *Chem. Sci.*, 2023, 14(4): 987-993.
- [30] Qu X, Liu Z, Wang Z, *et al.* Achieving strong and tunable circularly polarized luminescence through pillar[5]arenes insertion in binol-py-based chromophore[J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2025, 36(11): 111024.
- [31] Zhou X H, Zhang X, Song Y R, *et al.* Catalytic enantioselective synthesis of planar chiral pillar[5]arenes via asymmetric Sonogashira coupling[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 64(3): e202415190.
- [32] Han X-N, Han Y, Chen C-F. Pagoda[4]arene and *i*-pagoda[4]arene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(18): 8262-8269.
- [33] Paolo D S, Carmen T, Gaeta C. Introducing prism[4]arene: A macrocycle with enantiomerically resolvable inherent chirality and intriguing chiroptical properties[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(24): 20843-20854.
- [34] Lin M, Bian L, Chen Q, *et al.* Cyclization of an achiral flipping panel to homochiral tubes exhibiting circularly polarized luminescence[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(28): e202303035.
- [35] Tong S, Li J-T, Liang D-D, *et al.* Catalytic enantioselective synthesis and switchable chiroptical property of inherently chiral macrocycles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(34): 14432-14436.
- [36] Zhang Y-Z, Xu M-M, Si X-G, *et al.* Enantioselective synthesis of inherently chiral calix[4]arenes via palladium-catalyzed asymmetric intramolecular C-H arylations[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(50): 22858-22864.
- [37] Zhang X, Tong S, Zhu J, *et al.* Inherently chiral calixarenes by a catalytic enantioselective desymmetrizing cross-dehydrogenative coupling[J]. *Chem. Sci.*, 2023, 14(4): 827-832.
- [38] Sato K, Hasegawa M, Nojima Y, *et al.* Circularly polarized luminescence of a stereogenic curved paraphenylene anchoring a chiral binaphthyl in solution and solid state[J]. *Chem. - Eur. J.*, 2020, 27(4): 1323-1329.
- [39] Fang P, Chen M, Zhang X, *et al.* Selective synthesis and (chir)optical properties of binaphthyl-based chiral carbon macrocycles[J]. *Chem. Commun.*, 2022, 58(59): 8278-8281.
- [40] Nojima Y, Hasegawa M, Hara N, *et al.* Stereogenic cyclic oligonaphthalenes displaying ring size-dependent handedness of circularly polarized luminescence[J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(19): 2749-2752.
- [41] Nojima Y, Hasegawa M, Hara N, *et al.* Small figure-eight luminophores: Double-twisted tethered cyclic binaphthyls boost circularly polarized luminescence[J]. *Chem. - Eur. J.*, 2021, 27(19): 5923-5929.
- [42] Takaishi K, Taniuchi I, Miyashita S, *et al.* A binaphthyl macrocycle exhibiting circularly polarized luminescence: On-off switch triggered by molecular recognition[J]. *Chem. - Eur. J.*, 2025, 31(24): e202500736.
- [43] Kawashima H, Tauchi D, Sakura M, *et al.* Chiroptical properties of chiral macrocycles composed of axially chiral binaphthyl and bithiophene[J]. *Chem. - Asian J.*, 2025, 20(10): e202401920.
- [44] Miki K, Noda T, Gon M, *et al.* Near-infrared circularly polarized luminescence through intramolecular excimer formation of oligo(*p*-phenyleneethynylene)-based double helicates[J]. *Chem. - Eur. J.*, 2019, 25(39): 9211-9216.
- [45] Fan Y, He J, Liu L, *et al.* Chiral carbon nanorings: Synthesis, properties and hierarchical self-assembly of chiral ternary complexes featuring a narcissistic chiral self-recognition for chiral amines[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(28): e202304623.
- [46] He J, Yu M, Pang M, *et al.* Nanosized carbon macrocycles based on a planar chiral pseudo meta-[2.2]paracyclophane[J]. *Chem. - Eur. J.*, 2022, 28(13): e202103832.
- [47] Tsuchiya M, Inoue R, Tanaka K, *et al.* Synthesis of twisted anthracenes: Induction of twist chirality by the planar chiral [2.2]paracyclophane[J]. *Chem. - Asian J.*, 2022, 17(15): e202200418.
- [48] Hasegawa M, Ishida Y, Sasaki H, *et al.* Helical oligophenylene linked with [2.2]paracyclophane: Stereogenic π -conjugated dye for highly emissive chiroptical properties[J]. *Chem. - Eur. J.*, 2021, 27(65): 16225-16231.
- [49] Tanaka K, Inoue R, Morisaki Y. Optically active cyclic oligomers based on planar chiral [2.2]paracyclophane[J]. *Chem. - Asian J.*, 2021, 17(2): e202101267.
- [50] Fujita Y, Inoue R, Morisaki Y. Optically active triangle-shaped macrocycles based on planar chiral [2.2]paracyclophane

- [J]. *Asian J. Org. Chem.*, 2025, 14(5): e202500155.
- [51] Sidler E, Zwick P, Kress C, *et al.* Intense molar circular dichroism in fully conjugated all-carbon macrocyclic 1,3-butadiyne linked pseudo-meta [2.2]paracyclophanes[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2022, 28(53): e202201764.
- [52] Kress C, Sidler E, Downey P, *et al.* Circularly polarized luminescence of thiophene-bridged macrocyclic pseudo-meta [2.2]paracyclophanes[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2024, 30(16): e202303798.
- [53] Morisaki A, Inoue R, Morisaki Y. Synthesis of two novel optically active #-shaped cyclic tetramers based on planar chiral [2.2]paracyclophanes[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2023, 29(18): e202203533.
- [54] Robert A, Naulet G, Bock H, *et al.* Cyclobishelicenes: Shape-persistent figure-eight aromatic molecules with promising chiroptical properties[J]. *Chem. – Eur. J.*, 2019, 25(63): 14364-14369.
- [55] Kubo H, Shimizu D, Hirose T, *et al.* Circularly polarized luminescence designed from molecular orbitals: A figure-eight-shaped [5]helicene dimer with D_2 symmetry[J]. *Org. Lett.*, 2020, 22(23): 9276-9281.
- [56] Zhou Q, Yuan W, Li Y, *et al.* [5]Helicene based π -conjugated macrocycles with persistent figure-eight and Möbius shapes: Efficient synthesis, chiral resolution and bright circularly polarized luminescence[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 64(5): e202417749.
- [57] Ning L, Sun C L, Zhang X, *et al.* Three-in-one π -conjugated chiral macrocycles: Photoswitching, amplified chirality, and photo-tailored chiroptics[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(41): e202513070.
- [58] Sato S, Yoshii A, Takahashi S, *et al.* Chiral intertwined spirals and magnetic transition dipole moments dictated by cylinder helicity[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2017, 114(50): 13097-13101.
- [59] Kogashi K, Matsuno T, Sato S, *et al.* Narrowing segments of helical carbon nanotubes with curved aromatic panels[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(22): 7385-7389.
- [60] Wang J, Zhuang G, Chen M, *et al.* Selective synthesis of conjugated chiral macrocycles: Sidewall segments of (-)/(+)-(12,4) carbon nanotubes with strong circularly polarized luminescence[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 59(4): 1619-1626.
- [61] An T, Yao J, Xiao Z, *et al.* Chiral tether-guided selective synthesis of D_n -symmetric chiral conjugated nanorings[J]. *Chem. Sci.*, 2025, 16(45): 21404-21415.
- [62] Nogami J, Tanaka Y, Sugiyama H, *et al.* Enantioselective synthesis of planar chiral zigzag-type cyclophenylene belts by rhodium-catalyzed alkyne cyclotrimerization[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(21): 9834-9842.
- [63] Nogami J, Nagashima Y, Sugiyama H, *et al.* Synthesis of cyclophenacene- and chiral-type cyclophenylene- naphthylene belts[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(15): e202200800.
- [64] Chen J H, Jiang Z Y, Xiao H, *et al.* Highly strained oxygen-doped chiral molecular belts of the zigzag-type with strong circularly polarized luminescence[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(15): e202301782.
- [65] Krzeszewski M, Ito H, Itami K. Infinitene: A helically twisted figure-eight [12]circulene topoisoimer[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 144(2): 862-871.
- [66] Fan W, Matsuno T, Han Y, *et al.* Synthesis and chiral resolution of twisted carbon nanobelts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(39): 15924-15929.
- [67] Zhou Q, Hou X, Wang J, *et al.* A fused [5]helicene dimer with a figure-eight topology: Synthesis, chiral resolution, and electronic properties[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(23): e202302266.
- [68] Fan W, Fukunaga T M, Wu S, *et al.* Synthesis and chiral resolution of a triply twisted möbius carbon nanobelt[J]. *Nat. Synth.*, 2023, 2(9): 880-887.



李宜繁(2002-),男,河南漯河人,硕士研究生在读,研究方向为基于炔烃复分解反应的手性大环设计与合成,2024年于华南理工大学获得理学学士学位。

E-mail: 202520162538@mail.scut.edu.cn



蒋星(1988-),男,江苏宜兴人,博士,华南理工大学准聘教授。2016年于加州大学洛杉矶分校获得博士学位,主要研究方向为炔烃复分解反应的催化剂设计与材料合成应用。

Email: xingj@scut.edu.cn