



反芳香性缩环卟啉衍生物的研究进展

吴凡, 沈珍*

配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: zshen@nju.edu.cn

收稿日期: 2022-03-31; 接受日期: 2022-05-09; 网络版发表日期: 2022-08-04

国家自然科学基金(编号: 22071103, 22001119, 21911540069)资助项目

摘要 反芳香性缩环卟啉衍生物在结构上比常规的 18π 共轭芳香性卟啉有着更少的吡咯单元或中位碳, 同时具有 $4n$ π 共轭体系, 其代表性分子包括 16π 共轭的去甲卟咯、卟咯和三元卟啉等. 反芳香性缩环卟啉在结构上具有分子刚性强、稳定性好、易于功能化等特点, 同时在性能上具有顺磁诱导环电流强、环外磁屏蔽效应强、最高电子占据轨道-最低电子未占据轨道(HOMO-LUMO)能级差小和电荷传递能力强等特性. 本文介绍了反芳香性缩环卟啉近年来在合成和功能化修饰方面的研究进展, 展现了其在基于芳香性-反芳香性转换的光电材料、可充电电池电极材料和超分子导电材料等领域的应用价值.

关键词 缩环卟啉, 反芳香性, π 共轭, 去甲卟咯, 卟咯, 三元卟啉

1 引言

芳香性是有机化学领域最基础的概念之一. 按照休克尔规则, 具有芳香性的分子通常符合以下条件: (1) 分子为环状; (2) 分子具有较好的平面性; (3) 分子具有 $4n+2$ π ($n=0, 1, 2, \dots$)电子离域的共轭结构. 芳香性分子具有键长均一化、离域化能高和稳定性好的特点. 自然界中大多数常见的环状共轭有机分子具有芳香性, 如具有 6π 共轭结构的苯、吡啶和呋喃, 以及大量的聚环芳香烃. 与芳香性分子相对, 具有 $4n$ π 共轭电子结构的平面环状分子被称为反芳香性分子^[1]. 大多数反芳香性分子热力学不稳定, 反应性高, 如具有 4π 共轭结构的环丁二烯只有在超低温和惰性气体的环境下才能存在. 反芳香性分子和芳香性分子在性质上的主要差异为: 在被置于垂直穿过分子平面的外界磁场

中时, 反芳香性分子具有逆时针诱导环电流, 在分子平面的上方和下方产生去屏蔽区域, 而芳香性分子的诱导环电流方向为顺时针; 与稳定的芳香性分子相比, 反芳香性分子通常具有更小的最高电子占据轨道(HOMO)和最低电子未占据轨道(LUMO)的能级差, 更易得到或失去电子(图1). 基于这些性质, 反芳香性分子在磁性材料和导电材料等应用领域有着巨大的应用价值. 然而, 设计和合成强反芳香性同时具有高稳定性的分子依然是极具挑战性的工作.

卟啉是由四个吡咯单元通过碳原子依次连接成环的共轭分子, 是芳香性和反芳香体系相关研究的重要平台. 常规的卟啉具有 18π 共轭的芳香性电子结构, 其中心的空腔可以和铁、镁和钴等各类金属离子配位. 基于Gouterman四轨道理论^[2], 芳香性卟啉的吸收光谱主要来自于前线四轨道的跃迁, 包括在可见光区强而

引用格式: Wu F, Shen Z. Progress of antiaromatic ring-contracted porphyrinoids. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1321-1330, doi: [10.1360/SSC-2022-0058](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0058)

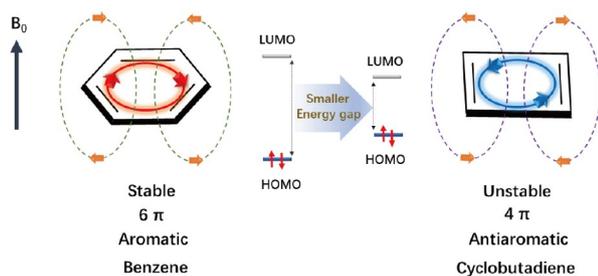


图1 苯环和环丁二烯的环电流和诱导磁场方向以及HOMO-LUMO能级差示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of ring current, induced magnetic field and highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) energy levels for benzene and cyclobutadiene (color online).

尖锐的B带和较弱的Q带. 对光的强吸收能力不仅使卟啉具有鲜艳的颜色, 也使其在光能相关的研究领域具有广泛的应用, 如太阳能电池、光热转换和光动力治疗. 在自然界中, 一些维系生命过程的重要分子, 包括血红素和叶绿素的主体骨架都是金属配位的卟啉类结构. 这些自然界中存在的卟啉化合物在能量和电子传递、氧气运输和光合作用中扮演着重要的角色. 因此, 卟啉也被称为“生命染料”^[3].

为了进一步探索卟啉的电子结构并拓展其在材料科学方面的应用, 近年来, 研究者们希望通过扩环、缩环, 引入杂原子和氧化还原等多种手段来调节卟啉的共轭结构, 实现其由芳香性至反芳香性的转换. Yamamoto课题组通过对18 π 卟啉的两电子氧化, 合成了一系列具有16 π 共轭体系的卟啉^[4], 产物的反芳香性随着分子平面性的增强而提高^[5]. 与之对应, Vaid等^[6]通过对18 π 卟啉的两电子还原, 也成功合成了20 π 反芳香卟啉. 对稳定18 π 卟啉进行化学氧化还原的手段虽然简单直接, 但产物大多结构高度扭曲, 室温空气条件下稳定性差. 通过对卟啉环进行扩展以改变共轭结构, 是设计新型反芳香性体系的重要手段^[7]. 一系列包含五个或五个以上吡咯单元的大环反芳香性卟啉类化合物被成功合成, 包括24 π 电子的Rosarin^[8], 28 π 电子的hexaphyrin^[9], 32 π 电子的heptaphyrin^[10]等. 扩展卟啉通常为柔性分子, 易于通过分子的氧化还原、质子化和构型转化等手段来实现芳香性/反芳香性, 以及休克尔/莫比乌斯芳香性之间的转化.

相较卟啉环扩展近乎无限的可能性, 通过环收缩来改变卟啉的共轭结构则更具挑战性^[11]. 代表性的缩

环卟啉包括比卟啉少一个中位碳的哇咯(corrole), 少两个中位碳的去甲哇咯(norcorrole)和少一个吡咯的三元卟啉(triphyrin)等(图2). 基于缩环卟啉更为紧凑的骨架, 当共轭电子数小于18 π 且为反芳香性时, 目前仅有16 π 共轭这一可能性. 然而, 和扩环卟啉相比, 反芳香性缩环卟啉体现出了一些与众不同的特性: 其分子刚性较强, 在室温和空气条件下有出色的稳定性; 同时其平面性好, 共轭路径短, 因此反芳香性也更强. 这些特性也使反芳香性缩环卟啉在实际应用中有了更多的发挥空间.

2012年, Shinokubo课题组^[12]利用镍作为金属模板, 通过还原型偶联反应成功的合成了16 π 共轭的去甲哇咯, 为反芳香性卟啉的相关研究翻开了崭新的一页. 该反应产率高达90%以上, 产出的反芳香性卟啉分子达到克量级. 镍去甲哇咯环内的独立核化学位移值(NICS(0))高达+39.4 ppm, 表现出超强反芳香性, 同时分子在室温条件下非常稳定. 此后, 镍去甲哇咯在芳香性理论和相关实际应用上成为了研究者的宠儿, 被广泛应用于电极材料和纳米分子笼的构筑等领域, 并表现出优异的性能. 不同于去甲哇咯天然的16 π 反芳香性共轭体系, 常规的哇咯分子为18 π 共轭芳香性并在和部分金属配位后表现出17 π 的自由基特性^[13], 而三元卟啉则为14 π 共轭的芳香性^[14]. 最近, 沈珍课题组^[15]报道了基于稠环哇咯配合物氧化态的稳定的16 π 反芳香性体系, 该体系可以通过单电子氧化还原的手段实现芳香性/自由基/反芳香性三种状态的可逆转化. 而通过与硼^[16]和磷^[17]配位, 三元卟啉也可以稳定在16 π 共轭的还原态, 这进一步拓宽了缩环反芳香性卟啉的研究边界. 本文将对反芳香性缩环卟啉近些年来在合成、性质研究及应用方面的相关进展加以介绍.

2 反芳香性去甲哇咯

相较芳香性卟啉相关研究长达百年的研究历史, 反芳香性去甲哇咯被首次成功合成至今只有短短15年时间(图3). 2005年, Ghosh课题组^[18]通过密度泛函理论计算预测了去甲哇咯的分子构型和电子结构. 之后, Bröring课题组^[19]利用铁作为模板配位金属, 通过氯化铁氧化成环合成了铁配位去甲哇咯1. 然而, 该分子不稳定, 易形成分子间的meso位碳-碳键聚集成二聚体2. Shinokubo课题组^[12]开发了更高效的合成方法, 利用

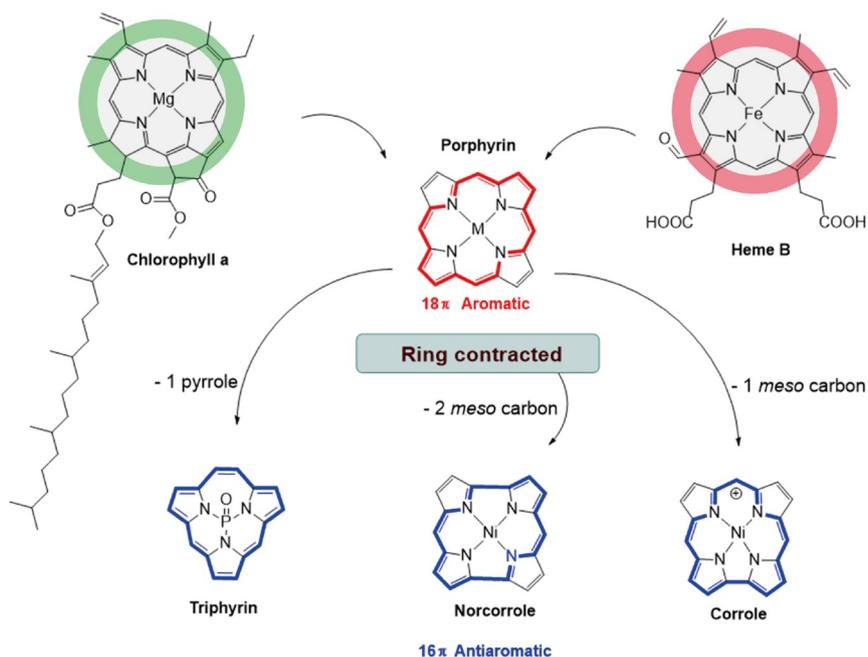


图 2 含卟啉基本骨架的叶绿素和血红素的结构, 以及代表性反芳香性缩环卟啉的结构(网络版彩图)

Figure 2 Structures of Chlorophyll a and Heme B containing the main backbone of porphyrin, and representative antiaromatic ring-contracted porphyrins (color online).

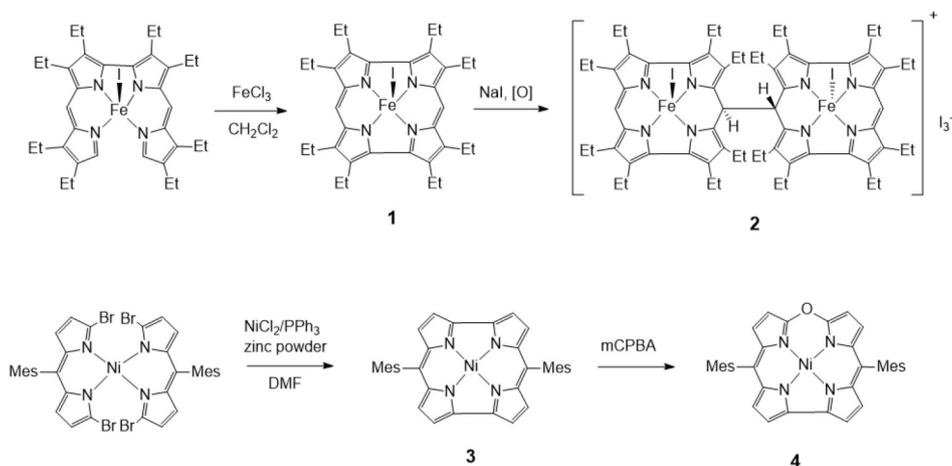


图 3 铁、镍配位的去甲咪咯的合成及其氧化产物

Figure 3 Synthesis of iron and nickel coordinated norcorroles and their oxidation products.

二价镍作模板连接了 α,α' -二溴代二吡咯烯, 进一步通过零价镍催化分子内偶联反应合成镍配位去甲咪咯 3 。化合物 3 具有强反芳香性, 受到逆时针的诱导环电流影响, 其吡咯 β 位氢的化学位移向高场移动至1.45和1.60 ppm处。利用间氯过氧苯甲酸在低温条件下对 3 进行氧化可得到 18π 芳香性的氧杂咪咯 4 。循环伏安法测

试结果表明, 化合物 3 的电化学HOMO-LUMO能级差仅为1.04 V, 远小于化合物 4 (2.05 V), 进一步验证了其反芳香性。

卟啉类化合物的空间构型和电子结构与中心金属的配位密切相关。利用铜替换镍作为模板可以获得顺磁性二价铜配位的去甲咪咯 5 ^[20]。在 -65°C 条件下利用

硫酸处理**5**可以脱铜生成free-base反芳香性去甲卟咯**6**(图4), 相较而言, 镍配位化合物**3**的稳定性更好, 对其进行各种脱金属反应的尝试均以失败告终. 化合物**6**和醋酸钯反应成功合成了钯配位的去甲卟咯**7**. 相对卟啉而言, 去甲卟咯的中心空腔更小. 单晶测试的结果表明, 化合物**5**的Cu-N键长(1.791(1)/1.786(2) Å)远比铜卟啉的Cu-N键长(1.98 Å)要短. 当中心插入较大的原子如钯时, 去甲卟咯的单晶结构也由**3**和**5**的平面型转变为**7**的碗状构型.

相较常规的卟啉类化合物, 去甲卟咯的LUMO能级较低, 因此其吡咯单元的 β 位易于发生亲核反应. 在无需催化剂存在的条件下, 化合物**3**的 β 位C-H可以直接和氰化钾或者苯硫醇反应, 分别生成氰基取代产物**8**和苯硫基取代产物**9**^[21](图5). 当加入过量苯硫醇反应

时, 还可以生成 β 位连接二、三和四苯硫基的多取代产物. 化合物**3**可以在室温条件下与亚硝酸异戊酯反应生成硝基取代的产物**10**^[22]. 利用氯化亚锡作为还原剂还原化合物**10**的硝基, 可以生成氨基取代的产物**11**. 将化合物**11**和含取代基的苯甲醛在甲苯中回流, 所得产物进一步与四氯苯醌反应, 通过Hantzsch型氧化成环得到吡啶稠合的去甲卟咯二聚体**12**^[23]. 中心桥接吡啶自身的 6π 体系参与到化合物**12**分子整体的共轭结构中, 使分子具有 $[16+6+16]\pi$ 、 $[20+16]\pi$ 和 34π 等共振的不同共轭路径. 分子**12**的NICS平面图表明, 该二聚体的反芳香性比单体有所增强. 化合物**13**由中位苯环取代的镍配位去甲卟咯和烯丙基硫醇反应生成. 通过HOVEYDA-GRUBBS第二代催化剂催化**13**的烯炔端基反应可以生成二聚体**14**^[23]. X射线单晶衍射结果表

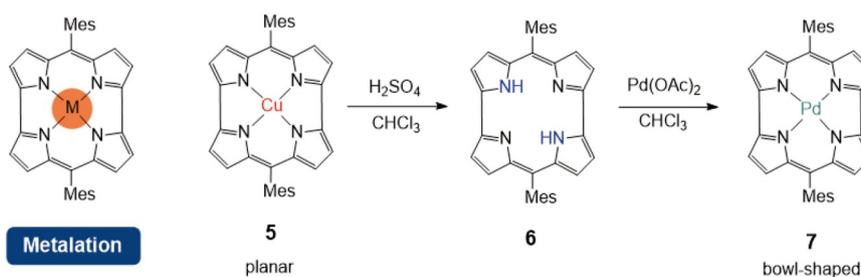


图4 铜配位去甲卟咯的脱金属化及后续的钯配位反应(网络版彩图)

Figure 4 Demetallation of copper norcorrole and subsequent palladium coordination reaction (color online).

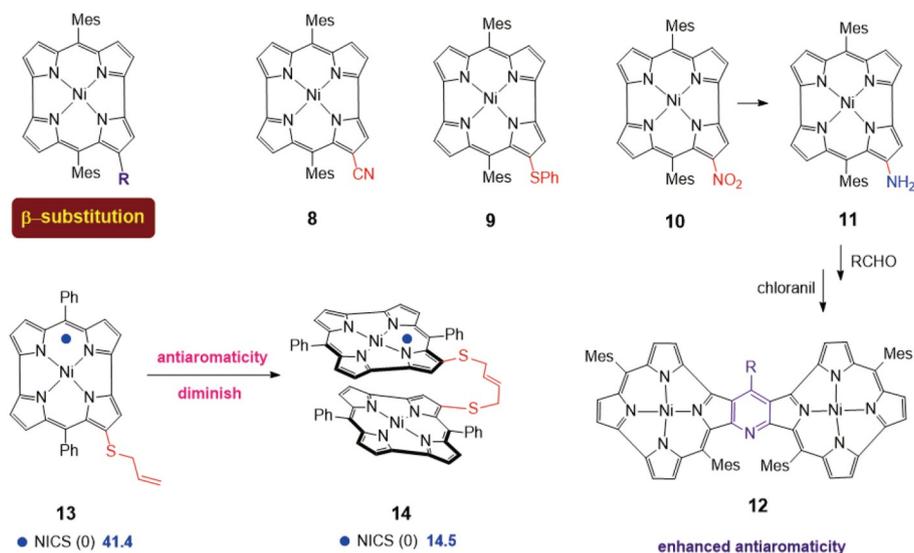


图5 去甲卟咯的 β 位取代反应产物及后续面面堆积二聚体和吡啶稠合共轭二聚体的合成(网络版彩图)

Figure 5 Structures of β -substituted norcorroles, and subsequent synthesis of face-to-face dimer and pyridine-fused dimer (color online).

明, 化合物**14**的两个去甲咔咯单元发生了罕见的紧密面对面堆积. 其分子间距离仅为3.149 Å, 这一距离小于常规共轭平面的分子间 π - π 堆积的距离(3.4~3.6 Å), 也小于碳原子的范德华半径之和, 这意味着两个去甲咔咯之间发生了强烈的分子轨道相互作用. 理论计算和实验证据均表明, 化合物**14**的反芳香性大大降低, 其环内的NICS(0)值由单体的+41.4 ppm降至+14.5 ppm. 同时, 二聚体**14**还表现出了比单体更优异的双光子吸收性能.

在卟啉类化合物的 β 位耦合芳香环可以有效地减小HOMO-LUMO能级差. Shinokubo课题组^[24]合成了 β 位二环[2.2.2]环辛二烯取代的镍配位去甲咔咯, 进一步通过逆Diels-Alder反应生成苯并产物**15**和**16** (图6). 芳环耦合使化合物**15**和**16**的电化学能级差分别下降到了0.79和0.75 V. 不同于化合物**3**的闭壳层电子结构, 变温核磁和超导量子干涉仪SQUID的实验测试结果均表明耦合后的分子**15**和**16**的基态为开壳层单重态, 表现出了双自由基的性质. 理论计算结果进一步证明了开壳层的电子态, **15**和**16**的双自由基特征值 y 分别为0.34和0.36. 同时, 芳环耦合也使分子的反芳香性大大增强, 感应电流密度的各向异性(ACID)结果表明, **15**和**16**有着更强的逆时针诱导环电流.

通过改变 $meso$ 位取代基来对卟啉类化合物进行修饰是一种非常便捷有效的方式(图7). 化合物**17**为化合物**3**的其中一个 $meso$ 位均三甲苯基取代基替换为具有强供电子能力的 N,N -二甲氨基苯基^[25]. 吸收光谱数据表明, 不同于化合物**3**的短波长吸收, 化合物**17**在650 nm处有着从 N,N -二甲氨基苯基至去甲咔咯受体的强电荷转移(CT)吸收带. 当化合物**17**的均三甲基替换为吸电子基团如五氟苯基时, 基于受体的LUMO能级降低, 可以调控CT吸收带进一步红移. 去甲咔咯化合物**18**为化合物**3**的两个均三甲苯基均替换为甲基^[26].

作为位阻较小的取代基团, 与**3**相比, 甲基大大减小了化合物**18**的空间位阻, 增强了其分子间的堆积作用. X射线单晶衍射结果表明, **18**具有一维柱状的堆积结构, 分子间平面距离仅有3.31 Å. 闪光光解时间分辨微波电导测试结果表明, 化合物**18**具有优异的电子传导能力. 通过 $meso$ 位溴代噻吩的分子间偶联反应可以合成二噻吩连接的面对面堆积的镍去甲咔咯二聚体**19**^[27]. 相较柔性链连接的二聚体分子**14**可能存在的动态分子堆积和展开的过程, 二聚体**19**保持着刚性的面面堆积, 其两个去甲咔咯分子单元间的距离为3.31 Å. 基于分子**19**两个去甲咔咯单元间强烈的轨道相互作用, 其单体的反芳香性消失, 出现了基于二聚体空间结构的三维芳香性. 诱导环电流(GIMIC)的计算结果进一步描绘了分子**19**的三维空间环电流的存在. 将化合物**19**两侧的两个维持刚性的二噻吩连接基团替换为柔性的长链烷基基团, 可得到化合物**20**^[28]. 有趣的是, 化合物**20**在同一结晶溶剂体系($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$)中可以得到三种不同分子内 π 堆积构型的单晶结构, 包括面对面重合堆积(aligned)、面对面旋转堆积(twisted)和面对侧面滑堆积(slipped)形式. 分子**20**的两个去甲咔咯堆积单元夹层间的NICS平面图表明, 面面重合堆积构型的分子具有三维芳香性, 并在分子夹层间产生屏蔽区域, 而面面旋转堆积和侧滑堆积的分子夹层间仍为反芳香性的去屏蔽区域. 基于反芳香性去甲咔咯单元优异的 π 堆积能力, Shinokubo课题组^[29]合成了含酰胺基团和多个烷基长链的化合物**21**, 并对其聚集形成的超分子聚合物进行了进一步研究. 透射电子显微镜研究表明, 分子**21**可以聚集成为成束的纤维. 自聚集后的**21**也表现出了比铈卟啉类似物更优异的电子传导能力.

反芳香性镍去甲咔咯具有对空气、水的高度稳定性和HOMO-LUMO能级差小的特性, 因此被应用于可充电电池的电极材料应用研究并展现出优异性能^[30]



图6 基于二苯并和四苯并去甲咔咯的反芳香性单重态双自由基(网络版彩图)

Figure 6 Antiaromatic singlet diradicals based on dibenzo- and tetrabenzoporphyrins (color online).

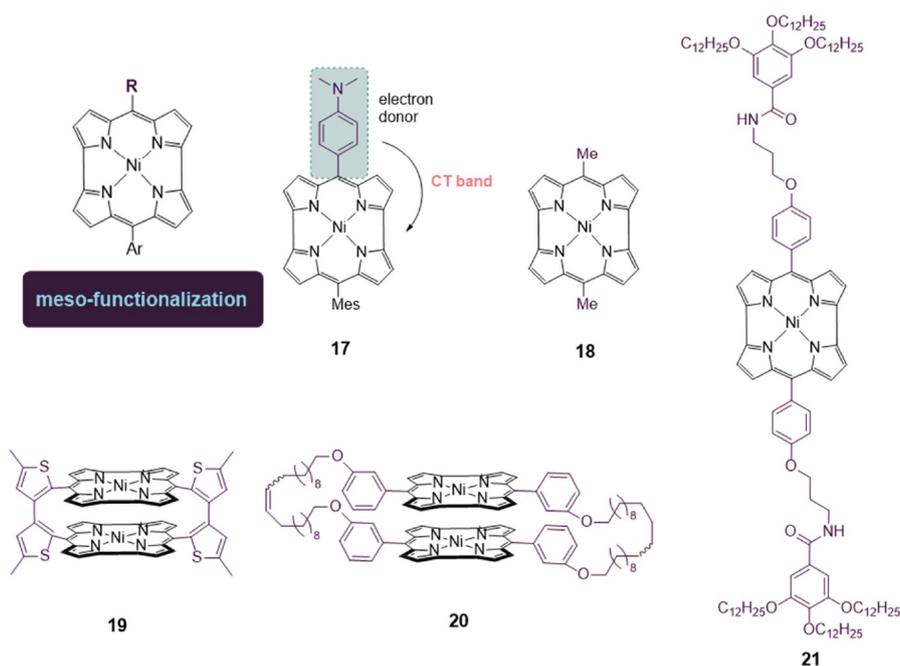


图7 含不同 $meso$ 位功能化取代基的镍配位去甲咔咯(网络版彩图)

Figure 7 Nickel norcorroles with different $meso$ -functionalized substituents (color online).

(图8). 16π 反芳香性化合物**3**展现出双向的可逆氧化还原能力,其可以得到两电子生成 18π 的二价芳香性阴离子,也可以失去两电子生成 14π 的二价芳香性阳离子.当化合物**3**作为阴极材料时,配合锂阳极材料组成的电池体系的最大放电容量可以达到 207 mAh g^{-1} ,并在100圈的充放电过程后仍然保持稳定,这一表现超过了大多数有机电极材料.化合物**3**还可以代替锂金属作为双极材料同时应用于电池的阳极和阴极,并表现出不错的充放电性能. Fujii等^[31]研究了镍去甲咔咯反芳香性体系的单分子电荷传递性能.反芳香性化合物**22**含硫带醋酸根,其硫上的孤对电子易于和金电极表面结合.扫描隧道显微镜裂结法(STM-BJ)测试结果表明,**22**的电荷传导能力比对应的芳香性卟啉要高出一个数量级,展现出了作为高导电性有机电子材料的应用潜力. Nitschke课题组^[32]以镍去甲咔咯做“墙”,构筑了一个反芳香性纳米笼**23**.该纳米笼由 β 位苯胺基团取代的去甲咔咯,2-吡啶甲醛和双三氟甲基磺酰亚胺铁水合物在乙腈中搅拌后自组装生成.晶体结构表明,该纳米笼为正四面体构型,包含四个八面体配位的二价铁中心和六个镍去甲咔咯配体.基于六个反芳香性配体墙诱导磁场的叠加效应,该纳米笼具有一个强去屏蔽

作用的空腔.该纳米笼和碗烯、碳纳米带等芳香性分子的主客体效应研究表明,当芳香分子被包入纳米笼空腔后,不仅增加了这些分子在极性有机溶剂中的溶解能力,其核磁化学位移也受到笼内去屏蔽作用的影响而向低场发生显著移动.这一研究展示了反芳香性纳米笼作为核磁位移试剂的优异应用性.

3 反芳香性咔咯

咔咯的结构介于卟啉和去甲咔咯之间,其四个吡咯单元由三个中位碳和一个直接相连的吡咯 $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ 键连接而成.中心未配位的咔咯一般具有芳香性的 18π 共轭结构,其中心空腔具有三个和氮连接的质子(图9).咔咯具有特殊的配位性能,其与大部分元素,如金、银和磷等配位时可以保持初始的 18π 芳香性,然而当其与铜、镍等金属配位时,其配体易于稳定在 17π 的自由基电子态^[13].通过对 17π 的自由基进一步单电子氧化的方法,可以获得 16π 的反芳香性咔咯,而实现这一氧化过程的关键是在分子设计上增强咔咯自由基及其反芳香性氧化态的稳定性.

通过对二价铜配位的苯并咔咯自由基^[33]的单电

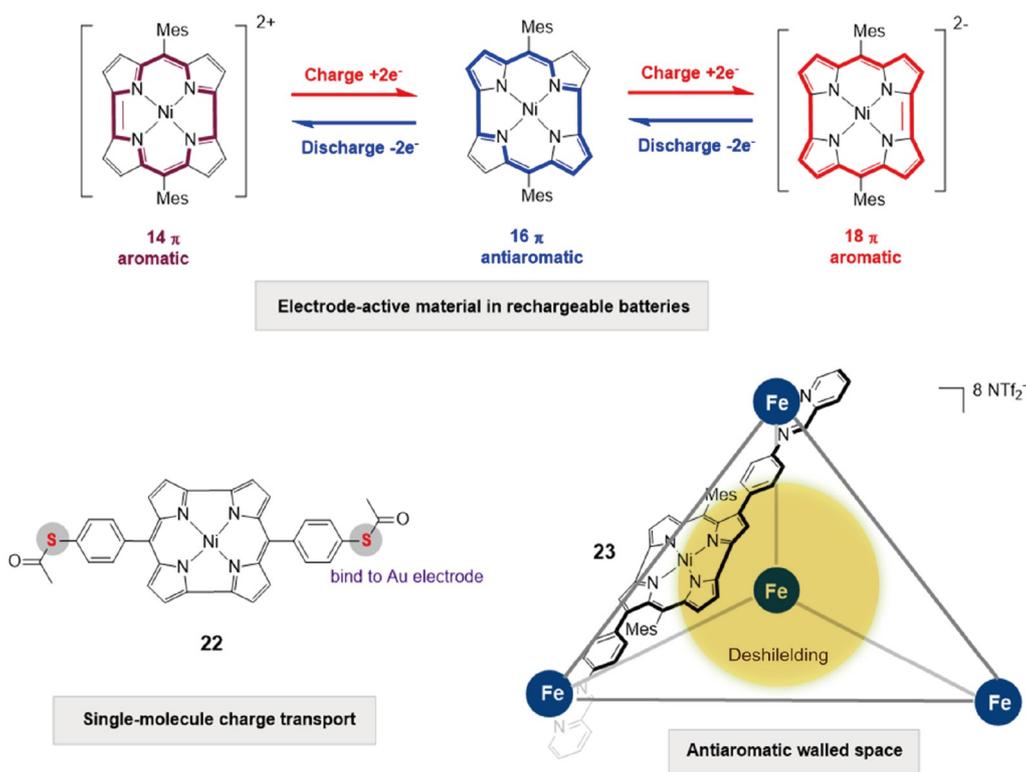


图8 镍配位去甲卟咯在可充电电池电极材料、单分子电荷传递和构筑反芳香性纳米笼(由六个图中展示的去甲卟咯衍生物沿直线路径组装而成)等方面的应用(网络版彩图)

Figure 8 Applications of nickel corroles in rechargeable battery electrode materials, single-molecule charge transfer, and construction of antiaromatic nanocage (assembled by six nickel corrole derivatives along linear paths shown in the figure) (color online).

子氧化, 成功合成了具有反芳香性 16π 共轭且高度稳定的卟咯**24**^[34]. 其在 β 位稠合芳香环可以提高自由基单电子占据的半占轨道(SOMO)能级, 使氧化反应更易于发生, 同时也可以降低卟咯 β 位的反应性, 更好地稳定分子. 沈珍课题组^[15]报道了二价镍配位的苯并卟咯自由基**25**, 并通过单电子氧化获得了反芳香性化合物**26**. 与**24**相比, **26**的中心金属由开壳层 d^9 构型的二价铜替换为闭壳层 d^8 构型的二价镍, 因此分子更适于通过核磁共振的手段表征反芳香性的磁屏蔽效应. 通过和芳香性阴离子对比, 化合物**26**外围稠合苯环上的氢化学位移受到逆时针环电流的影响, 由 $7.00\sim 9.63$ ppm向高场移至 $3.88\sim 6.61$ ppm. NICS计算表明, **26**环内NICS(1)_{zz}值高达 120.9 ppm, 体现出了与去甲卟咯近似的强反芳香性. GIMIC环电流计算结果表明, 化合物**26**的最大环电流值位于直接相连的 $C_\alpha-C_\alpha$ 键, 为 -49.2 nA T^{-1} .

Osuka课题组^[35]报道了基于含中位碳氧双键的氧代异卟啉反芳香性体系. 基于镍配合物**27**和钡配合

物**28**的碳氧双键极化作用, 可以产生卟咯主体骨架含正电荷的 16π 反芳香性共振结构. 在**27**的溶液中加入强路易斯酸 $B(C_6F_5)_3$ 后, 硼的空p轨道可以和碳基上的氧配位, 从而稳定 C^+-O^- 的共振结构, 实现反芳香性的增强. 在加入 $B(C_6F_5)_3$ 后, **27**的 β 位质子的化学位移显著向高场移动, 而环内的最大NICS(1)_{zz}值从 $+48.51$ ppm增加到 $+112.09$ ppm. 对**28**的碳氧双键红外频率测试和相关理论计算结果还证明了第一三重态激发态具有Baird芳香性. 这一研究为通过外界刺激响应行为来进行芳香性调控提供了新的平台. 依照该极性碳氧双键的设计思路, 基于碳氮双键 C^+-N^- 极性共振结构的弱反芳香性化合物**29**也被成功设计合成出来^[36].

4 反芳香性三元卟啉

常见的三元卟啉具有 14π 共轭的芳香性电子结构,

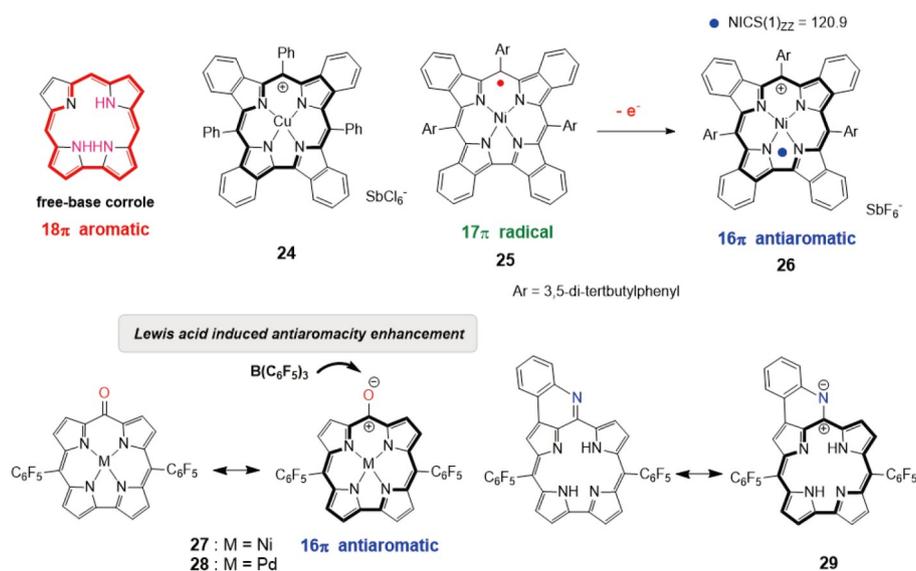


图9 代表性的反芳香性卟咯(网络版彩图)
 Figure 9 Representative antiaromatic corroles (color online).

需要通过两电子的还原反应才可以生成16 π 共轭结构。目前只有少数几例通过配位反应稳定三元卟啉配体还原态的报道(图10)。Pawlicki等^[16]报道了一种噻吩稠合的含一个咪唑单元的14 π 芳香性氧代三元卟啉**30**。通过Zn/Hg在惰性气体中还原**30**可以得到无配位的16 π 反芳香性产物。而将**30**和硼配位可稳定这种16 π 还原态,生成的含轴向苯环的硼配合物**31**环内NICS值为+17.9 ppm,轴向苯环上氢出现在9.85 ppm,证明了反芳香环电流的存在。最近,Ravikanth 课题组^[17]报道了通过磷配位稳定反芳香性三元卟啉的新方法。芳香性三元卟啉**32**在甲苯中和三氯化磷回流反应可生成含磷氧双键的16 π 产物**33**,其吡咯 β 位氢化学位移向高场移动至3.45 ppm,环内的NICS(0)值达到了+28.94 ppm,表现出较强的反芳香性。

5 总结与展望

在传统的认知中,反芳香性化合物的稳定性低,合成困难,因此相关结构表征和实际应用方面的研究都较为有限。然而自2012年,具有高稳定性、强反芳香性的镍配位去甲卟咯的成功大量合成将反芳香性化合物的研究向前推进了一大步。本文回顾了镍配位去甲卟咯诞生至今在反芳香性缩环卟啉方向的研究进展,

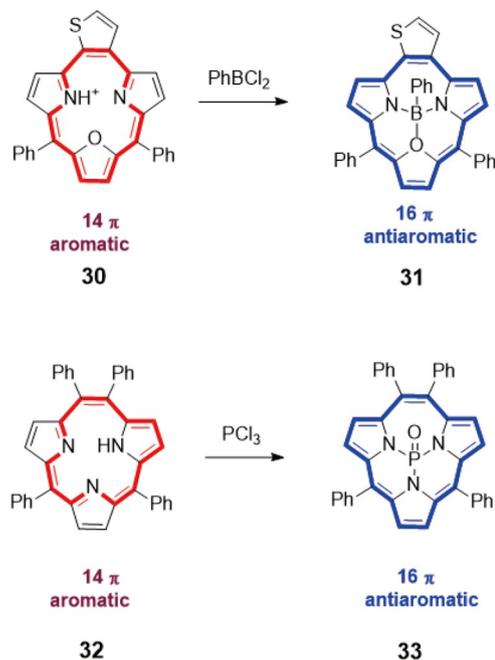


图10 通过配位反应稳定16 π 反芳香性三元卟啉(网络版彩图)
 Figure 10 Stabilization of 16 π antiaromatic triphyrins by coordination reactions (color online).

包括合成方法、分子功能化修饰方法,以及在电子材料和磁性材料等领域的应用。反芳香性缩环卟啉体现

出一些与众不同的优异性能, 如分子刚性强、对空气和水稳定、易于操作; 分子的反芳香性极强, HOMO-LUMO能级差小, 易于传导电荷, 咪咯和去甲咪咯的环内NICS(1)_{zz}值甚至大于100 ppm, 远高于其他类型的反芳香性分子; 分子的可修饰性强, 其 $meso$ 位和 β 位均易于功能化, 不仅可以通过简单温和的合成方法修饰便于连接其他材料和分子的基团, 如氨基等, 也易于通过调节修饰基团的供吸电子能力及耦合芳香环来对分子的HOMO-LUMO能级差和反芳香性强弱进行调节; 分子的平面性好, 通过减小分子周围基团的空间位阻, 反芳香性平面间可以聚集并产生比芳香性咪咯分子间 π - π 堆积更为紧密的轨道相互作用, 这一作用可以在反芳香性分子间产生三维芳香性环电流, 也可以使分子生成一维柱状形式堆积的聚合物, 增强分子的电荷传

导能力; 反芳香性缩环咪咯分子具有多重氧化还原态, 易于通过氧化还原手段实现芳香性-反芳香性的可逆转化, 可以用于电池的阳极和阴极材料. 虽然反芳香性缩环咪咯表现出了出色的应用前景, 但是目前的报道主要集中于去甲咪咯, 对咪咯和三元咪咯的研究依然较少. 相较于去甲咪咯, 咪咯和三元咪咯有特殊的性质, 例如, 利用咪咯分子可以通过单电子氧化还原实现芳香性-自由基-反芳香性的调节. 三元咪咯和咪咯的对称性相较于去甲咪咯更低, 也有着更多的中位碳修饰位点, 具有更丰富的功能化途径. 迄今为止, 中心未配位的稳定反芳香性咪咯和三元咪咯尚无报道, 这也是咪咯合成化学方面的挑战之一. 利用反芳香性缩环咪咯作为基本单元构筑有机框架, 进一步拓展其在催化和电子材料等领域的应用也是未来重要的研究方向.

参考文献

- Breslow R. *Acc Chem Res*, 1973, 6: 393–398
- Gouterman M. *J Mol Spectr*, 1961, 6: 138–163
- Battersby AR. *Nat Prod Rep*, 2000, 17: 507–526
- Yamamoto Y, Hirata Y, Kodama M, Yamaguchi T, Matsukawa S, Akiba K, Hashizume D, Iwasaki F, Muranaka A, Uchiyama M, Chen P, Kadish KM, Kobayashi N. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12627–12638
- Kakui T, Sugawara S, Hirata Y, Kojima S, Yamamoto Y. *Chem Eur J*, 2011, 17: 7768–7771
- Cissell JA, Vaid TP, Rheingold AL. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12212–12213
- Osuka A, Saito S. *Chem Commun*, 2011, 47: 4330–4339
- Ishida M, Kim SJ, Preihs C, Ohkubo K, Lim JM, Lee BS, Park JS, Lynch VM, Roznyatovskiy VV, Sarma T, Panda PK, Lee CH, Fukuzumi S, Kim D, Sessler JL. *Nat Chem*, 2013, 5: 15–20
- Mori S, Osuka A. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8030–8031
- Saito S, Shin JY, Lim JM, Kim KS, Kim D, Osuka A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9657–9660
- Mack J. *Chem Rev*, 2017, 117: 3444–3478
- Ito T, Hayashi Y, Shimizu S, Shin JY, Kobayashi N, Shinokubo H. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8542–8545
- Ghosh A. *Chem Rev*, 2017, 117: 3798–3881
- Xue ZL, Shen Z, Mack J, Kuzuhara D, Yamada H, Okujima T, Ono N, You XZ, Kobayashi N. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16478–16479
- Gao H, Wu F, Zhao Y, Zhi X, Sun Y, Shen Z. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 3458–3467
- Pawlicki M, Hurej K, Szterenber L, Latos-Grażyński L. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2992–2996
- Panda KN, Sengupta R, Kumar A, Ravikanth M. *J Org Chem*, 2021, 86: 3778–3784
- Ghosh A, Wasbotten IH, Davis W, Swarts JC. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005(22): 4479–4485
- Bröring M, Köhler S, Kleeborg C. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5658–5660
- Yonezawa T, Shafie SA, Hiroto S, Shinokubo H. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11822–11825
- Nozawa R, Yamamoto K, Shin JY, Hiroto S, Shinokubo H. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8454–8457
- Deng Z, Li X, Stepień M, Chmielewski PJ. *Chem Eur J*, 2016, 22: 4231–4246
- Nozawa R, Tanaka H, Cha WY, Hong Y, Hisaki I, Shimizu S, Shin JY, Kowalczyk T, Irle S, Kim D, Shinokubo H. *Nat Commun*, 2016, 7: 13620
- Yoshida T, Takahashi K, Ide Y, Kishi R, Fujiyoshi JY, Lee S, Hiraoka Y, Kim D, Nakano M, Ikeue T, Yamada H, Shinokubo H. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2209–2213

- 25 Yoshida T, Sakamaki D, Seki S, Shinokubo H. *Chem Commun*, 2017, 53: 1112–1115
- 26 Ukai S, Koo YH, Fukui N, Seki S, Shinokubo H. *Dalton Trans*, 2020, 49: 14383–14387
- 27 Nozawa R, Kim J, Oh J, Lamping A, Wang Y, Shimizu S, Hisaki I, Kowalczyk T, Fliegl H, Kim D, Shinokubo H. *Nat Commun*, 2019, 10: 3576
- 28 Kawashima H, Ukai S, Nozawa R, Fukui N, Fitzsimmons G, Kowalczyk T, Fliegl H, Shinokubo H. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 10676–10685
- 29 Ukai S, Takamatsu A, Nobuoka M, Tsutsui Y, Fukui N, Ogi S, Seki S, Yamaguchi S, Shinokubo H. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202114230
- 30 Shin JY, Yamada T, Yoshikawa H, Awaga K, Shinokubo H. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3096–3101
- 31 Fujii S, Marqués-González S, Shin JY, Shinokubo H, Masuda T, Nishino T, Arasu NP, Vázquez H, Kiguchi M. *Nat Commun*, 2017, 8: 15984
- 32 Yamashina M, Tanaka Y, Lavendomme R, Ronson TK, Pittelkow M, Nitschke JR. *Nature*, 2019, 574: 511–515
- 33 Wu F, Liu J, Mishra P, Komeda T, Mack J, Chang Y, Kobayashi N, Shen Z. *Nat Commun*, 2015, 6: 7547
- 34 Wu F, Xu J, Gao H, Li C, Xu S, Uno H, Xu Y, Zhao Y, Shen Z. *Chem Commun*, 2021, 57: 383–386
- 35 Ueta K, Kim J, Ooi S, Oh J, Shin J, Nakai A, Lim M, Tanaka T, Kim D, Osuka A. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 7958–7967
- 36 Ueta K, Nakai A, Tanaka T, Osuka A. *Chem Asian J*, 2021, 16: 2253–2256

Progress of antiaromatic ring-contracted porphyrinoids

Fan Wu, Zhen Shen*

State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding author (email: zshen@nju.edu.cn)

Abstract: Antiaromatic ring-contracted porphyrinoids have fewer pyrrole units or *meso* carbons than standard 18π -conjugated aromatic porphyrins and exhibit a $4n$ π -conjugation system, with representative molecules including 16π -conjugated norcorrole, corrole, and triphyrin. Antiaromatic ring-contracted porphyrins exhibit great molecular rigidity, excellent stability, and simplicity of functionalization, as well as intense paratropic induced ring current, strong magnetic shielding effect, small highest occupied molecular orbital (HOMO)-lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy gap, and high charge transfer capability. This review introduces recent advances in the synthesis and functionalization of antiaromatic ring-contracted porphyrins, and highlights their promising utility in electronic materials based on aromatic-antiaromatic conversion, rechargeable battery electrode materials, and supramolecular conductive materials.

Keywords: ring-contracted porphyrinoids, antiaromaticity, π -conjugation, norcorrole, corrole, triphyrin

doi: [10.1360/SSC-2022-0058](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0058)