碗状共轭分子“杂化素馨烯”的设计合成及可控化学转化

邵向锋*

兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 730000

*通讯作者, E-mail: shaoxf@lzu.edu.cn

收稿日期: 2021-08-30; 接受日期: 2021-09-26; 网络版发表日期: 2021-11-18

国家自然科学基金面上项目(编号: 21871119)和国家重点研发计划纳米科技专项(编号: 2017YFA0204903)资助

摘要 碗状共轭分子是介于平面稠环芳烃和球型富勒烯之间的关键结构, 呈现独特的物理和化学性质. 本文总结了本课题组在碗状共轭分子“杂化素馨烯”方面的研究进展, 包括分子设计的思路、高效合成策略、构效关系分析、化学反应以及基于特征化学反应的可控转化. 我们的研究表明, 硫族元素杂化素馨烯(TCSs)可作为核心骨架来构筑结构与功能多样化的共轭稠环化合物, 包括具有高量子产率的红色荧光分子、具有多重光电功能的勺状分子、新型电子受体、手性共轭分子等.

关键词 稠环芳烃, 碗状共轭分子, 杂化素馨烯, 合成化学, 可控转化

1 引言

作为有机/柔性电子的物质基础, 有机光电功能材料在基础理论和应用技术方面引起了全球性研究热潮^[1~3]. 有机光电材料由功能有机分子通过分子间作用“自下而上”堆砌而成, 功能有机分子的几何形状、电子结构、组装取向是决定有机光电材料性能的关键要素^[4~6]. 因此, 功能有机分子的设计合成是有机光电材料的创新源头.

稠环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)具有优异的光电性能, 是构筑有机功能材料的主要砌块单元之一. 稠环芳烃中的碳原子采取 sp^2 杂化, 因此它们大多呈平面结构. 通过对稠环芳烃的共轭骨架进行化学修饰(如主族元素掺杂、几何构型转变等)^[7~10],

可以有效地调节稠环芳烃的电子能级、堆积取向以及凝聚态结构, 进而获得性能优异且多样化的有机光电功能材料.

富勒烯的发现^[11]以及对其性能的深入研究^[12]使得人们认识到, 曲面共轭分子具有独特的物理和化学性质. 依据共轭稠环分子几何结构的演化, 碗状共轭分子是居于平面稠环芳烃和球型富勒烯之间的关键中间结构. 截至目前, 大多数碗状共轭分子由富勒烯 C_{60} 的两个亚单元—— C_{5v} -对称的心环烯(corannulene, **1**)^[13]和 C_{3v} -对称的素馨烯(sumanene, **2**)^[14]——衍生而来^[15~18](图1). 与平面稠环芳烃相比, 碗状共轭分子因为 π -轨道的弯曲而呈现以下结构特征: (1) 单双键部分定域化, 因此芳香性降低; (2) 凹凸两面电子云分布不等同, 其凹面富电子而凸面缺电子; (3) 具有从凹面指向凸面的

引用格式: Shao X. Design, synthesis, and controllable transformation of bowl-shaped heterosumanenes. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 280–293, doi: [10.1360/SSC-2021-0193](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0193)

图 1 心环烯(1)和素馨烯(2)的化学结构及其与富勒烯 C_{60} 的关系(网络版彩图)

Figure 1 The structures of corannulene (1) and sumanene (2) as well as their derivation from fullerene C_{60} (color online)

内禀偶极, 可形成“-凹-凸凹-(-concave-convex-concave-)”类型的极性堆积; (4) 在外界刺激(如光、电场、温度等)作用下能发生构型翻转。

碗状共轭分子在合成化学、配位/超分子化学、材料科学等领域都展现出了独特的应用前景^[19]。如图2所示, 以碗状共轭分子为起始原料, 可以合成富勒烯^[20a]、碳纳米管的端头(endcap of carbon nanotube)^[20b]、弯曲的纳米石墨烯(warped nanographene)^[20c]、碳纳米锥(carbon nanocone)^[20d,20e]、手性共轭分子等^[20f,20g]。碗状共轭分子的富电子凹面可与金属离子配位^[21], 也可与富勒烯形成主客体超分子组装^[22]。最近的研究表明, 碗状共轭分子可用于构筑高性能有机半导体材料^[23]和有机铁电材料^[24]。

对于碗状共轭分子的功能化修饰可从两方面入手: (1) 在外围引入功能基团(包括共轭体系扩增)^[15-18], 这是最为广泛采用的一种手段; (2) 在共轭骨架中引入主族元素^[19c], 该方案在合成化学上极具挑战性。以素馨烯为例, 通过主族元素掺杂以形成杂化素馨烯(heterasumanenes)的策略主要有两种(图3)^[19]。其一是以主族元素取代外围苯环上的碳原子, 形成rim-heterasumanene, 目前仅有氮原子掺杂的报道^[25]; 其二是以主族元素取代苣基碳原子, 形成benzylic-heterasumanene。迄今为止, 绝大多数杂化素馨烯的构筑均是基于第二种策略^[26]。本课题组自成立以来, 一直围绕杂化素馨烯的设计合成、可控转化及光电性能来铺展研究工作。我们以硫族元素取代素馨烯的苣基碳原子来调控分子的空间结构、电子结构及组装特征, 建立了硫族元素杂化素馨烯(trichalcogenasumanenes, TCSs)的高效合成策略, 阐明了其构效关系, 并针对化学活性位点实现了可控转化及光电材料方面的应用。本文主要介绍了本课题组在TCSs设计合成以及可控化学转化方面的研究进展, 关于TCSs及其衍生物的光电性能可

参阅我们撰写的综述性论文^[19d,19e]及其中引用的文献。

2 硫族元素杂化素馨烯的设计合成

2.1 分子设计思路

含硫的杂环如四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene, TTF)、噻吩等在有机光电材料构筑中扮演着非常重要的角色。以硫原子取代素馨烯的苣位碳原子, 能够有效调控分子构型、堆积方式、电子结构、光电功能及化学性质, 主要体现在以下四方面。(1) 五元环从非芳香性的苣转变为芳香性的噻吩, 分子的 π -共轭体系因此得到扩展。(2) 素馨烯的五元环含两个C-H键, 其位阻使得分子难于形成紧密堆积; 与此相反, 硫杂素馨烯(trithiasumanene, TTS)的五元环没有上述位阻效应, 因而能形成更紧密的 π - π 堆积。(3) 硫原子在凝聚态能够形成S $\cdots$ S、S $\cdots$ X(X为其他主族元素)等分子间相互作用, 有利于载流子传输。(4) 硫元素有多种稳定价态, 如亚砷、砷、硫叶立德(R_3S^+)等, 有利于通过化学手段调控体系的电子结构。本课题组在TCSs方面的研究工作起始于TTS, 然后通过硫族元素的置换来探索主族元素对TCSs结构与性能的影响。

2.2 硫族元素杂化素馨烯的高效合成

硫杂素馨烯TTS由Otsubo课题组^[27]于1996年率先合成, 他们采用噻吩三亚烯(benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophene, BTT)为起始原料, 以闪式真空热解(flash vacuum pyrolysis, FVP)为关键技术合成了硫杂素馨烯^[27]。该方法的主要不足之处在于BTT价格昂贵且不易合成、FVP的反应条件苛刻(1100 $^{\circ}$ C, 高真空)、合成总量为毫克级。与BTT相比较, 苯并菲(亦称三亚苯, triphenylene)衍生物HBT (2,3,6,7,10,11-hexabutoxytriphenylene)廉价易得, 可在实验室实现100 g-级的合

图2 碗状共轭分子在合成化学(灰色箭头)、配位/超分子化学(绿色箭头)、材料科学(蓝灰色箭头)方面的功能应用(网络版彩图)

Figure 2 Applications of buckybolls in the synthetic chemistry (grey arrows), coordination/supramolecular chemistry (green arrows), and materials sciences (blue-gray arrows) (color online).

图3 杂化素馨烯的衍生策略(网络版彩图)

Figure 3 Schematic depiction for the derivatization of heterasumanenes from sumanene (color online).

成^[28]. 但是, 以苯并菲为原料来合成碗状的TTS在热力学上极为不利^[29]. 1987~1989年, Klemm研究组^[30]曾尝试过由苯并菲来合成TTS, 但是即使在500℃高温下也未获得预期产物.

瞄准这一合成难题, 2014年, 本课题组^[31]提出了“成环(ring-cyclization)”-“缩环(ring-contraction)”两步法策略, 成功实现了由苯并菲到TTS的高效合成. 如图4所示, 我们以HBT为原料, 首先合成了环张力很小的化合物3 (产率>95%), 然后在纳米铜粉的作用下于固态加热至250℃得到了目标产物5 (产率30%)和少量的化合物4 (产率5%). 该策略的优势体现在原料廉价、反应条件温和、宏量合成(>10 g). 采用相似方法, 我们合成了硒杂素馨烯7 (triselenasumanene), 两步总收率

为70%. 2016年, 我们采用超声辅助的手段, “一锅法”合成了碲杂素馨烯8 (tritellurasumanene)^[32], 收率为30%. 2019年, 我们合成了不同硫族元素共同杂化的素馨烯9-14 (图5)^[33]. 这一进展不仅解决了此类化合物的合成难题, 也为深入探索主族元素对于该系列杂化素馨烯的物理和化学性质奠定了物质基础. 需要指出的是, 谭启涛等^[26k]于近期发展了基于C-H键活化^[26j]和高价碘取代反应的TCSs合成方法.

3 硫族元素杂化素馨烯的化学反应

3.1 硫族元素杂化素馨烯的构效关系

基于X射线晶体衍射、电化学及光谱电化学、稳

图 4 硫族元素杂化素馨烯的“非真空热解法”合成路线(网络版彩图)

Figure 4 Non-pyrolytic two-step synthesis of TCSs (color online).

图 5 含有不同硫元素的杂化素馨烯的化学结构(网络版彩图)

Figure 5 Chemical structures of TCSs containing different chalcogen atoms (color online).

态及瞬态光谱、变温核磁、变温红外/拉曼光谱等实验结果和理论计算,我们运用物理有机化学方法对硫族元素杂化素馨烯的构效关系进行了研究分析。以硫族素馨烯5为例,获得了以下关键信息:它含有6个丁氧基和3个噻吩环,因此富电子;核独立化学位移证明

苯环的芳香性降低;晶体结构证明分子呈碗状构型,具有较大环张力;边缘C=O键明显拉长(1.48 Å),呈 $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 单键性质。结构特征表明,TCSs含有3个化学活性位点:边缘C=C键、烷氧基、杂原子(图6中以绿、橙、蓝标识)。

3.2 硫杂素馨烯的区域选择性化学反应

能否以3个活性位点(边缘C=C键、烷氧基、杂原子)进行选择化学转化, 是对硫杂素馨烯实施可控转化的关键. 历经6年探索, 我们实现了硫杂素馨烯5的区

域选择性化学反应, 共计8类化学反应, 包括: 边缘C=C键断裂、烷氧基转化、噻吩氧化/开环、电荷转移(图7).

以Oxone为氧化剂, 化合物5的一根边缘C=C键被切断, 形成了苯环开环产物15^[34]. 在过氧化叔丁醇

图6 硫族元素杂化素馨烯的结构特征及化学活性位点(网络版彩图)

Figure 6 The structural feature and reactive sites of TCSs (color online).

图7 硫杂素馨烯5的区域选择性化学反应(网络版彩图)

Figure 7 Regio-selective chemical reactions of trithiasumanene 5 (color online).

(TBHP)氧化下, 化合物**5**的两根边缘C=C键被切断, 生成了双开环产物**16**^[35]. 化合物**5**具有富电子特征, 因此它作为电子给体与Br₂发生分子间电荷转移(inter-molecular charge-transfer), 形成了自由基正离子物种**17**^[32]. 在H₂O₂作用下, 化合物**5**的噻吩环被选择性氧化, 形成了化合物**18**^[36]. 在强碱性试剂如正丁基锂(*n*-BuLi)作用下, 化合物**5**的两根C-S发生断裂, 使得噻吩发生开环反应形成了双锂盐**19**^[37]. 在FeCl₃氧化下, 化合物**5**的同一个苯环上两个丁氧基转化为邻醌, 形成化合物**20**^[38]. 当使用亚硝酸叔丁酯(TBN)为氧化剂时, 苯环开环及烷氧基转化为邻醌的反应同步发生在化合物**5**上, 形成了化合物**21**^[39]. 在亚硝酸钠和三氟乙酸共存条件下(NaNO₂-TFA), 化合物**5**的三个外围苯环均被氧化, 形成了双醌和苯环开环产物**22**^[39].

对比实验表明, 平面的HBT相同条件下均未发生类似反应. 因此, 这些反应是硫杂素馨烯**5**的特征反应, 与硫元素的化学性质、 π -体系富电子、环张力、 π -轨道弯曲引起的芳香性降低及单双键定域化等特征紧密相关.

3.3 硫族元素对TCSs化学反应的影响

我们也研究了硒杂素馨烯**7**在如图**7**所示各种条件

下的化学反应. 在Oxone、TBHP、Br₂、*n*-BuLi、FeCl₃、TBN、NaNO₂-TFA条件下, 化合物**7**的反应行为与硫杂素馨烯**5**相同^[32,34,36,39]. 化合物**5**与**7**不同之处在于, 当使用H₂O₂为氧化剂时(图**8**), 化合物**5**的噻吩环被氧化, 而化合物**7**的边缘C=C键断裂形成了外围苯环开环产物**23**^[36].

在*n*-BuLi作用下, 碲杂素馨烯**8**也发生了与硫杂素馨烯**(5)**/硒杂素馨烯**(7)**相同的五元环开环反应. 但是在其他条件下, 化合物**8**表现出了完全不同的化学反应, 其反应活性位点均在Te原子上. 如图**9**所示, 化合物**8**与FeCl₃和Br₂反应, 分别生成了卤素共价加合物(covalent adduct) **24**^[38]和**25**^[32]. 在Oxone、TBHP、H₂O₂条件下, 也是Te原子被氧化.

进一步的研究表明, 当TCSs的共轭体系中含有多种硫族元素时, 其化学反应由重元素决定^[33]. 当使用H₂O₂为氧化剂时, 化合物**9**和**11**的噻吩环未被氧化, 而是发生了边缘C=C键的断裂, 分别形成了化合物**26**和**27**(图**10**). 该反应与硒杂素馨烯**7**类似, 而不同于硫杂素馨烯**5**. 对于化合物**10**和**12**, 它们与Br₂的反应并未形成自由基正离子物种, 而是分别形成了类似于碲杂素馨烯**8**的共价加合物**28**和**29**; 这也意味着它们的反应活性是由体系中的Te元素决定的.

图 8 硫杂素馨烯**5**和硒杂素馨烯**7**在H₂O₂氧化下的反应(网络版彩图)

Figure 8 Chemical reactions of trithiasumanene **5** and triselenasumanene **7** under oxidation of H₂O₂ (color online).

图 9 碲杂素馨烯**8**在FeCl₃和Br₂条件下的化学反应(网络版彩图)

Figure 9 Chemical reactions of tritellurasumanene **8** with FeCl₃ and Br₂ (color online).

基于碲杂素馨烯中Te原子优先氧化的特征，我们首次发现了*tellura*-Bayer-Villiger氧化^[40]。如图11所示，化合物11/12在间氯过氧苯甲酸(*m*CPBA)的氧化下，首先是Te原子被氧化形成中间体IM1，该中间体含有Te=O。IM1与过量的*m*CPBA反应形成Criegee加合物，亦即中间体IM2。IM2随后发生重排形成了亚碲酸内酯环30/31。该反应实现了“碲吩→亚碲酸内酯环”的一步转化。Bayer-Villiger (BV)氧化是有机合成的基础反应。BV-氧化自发现100年以来，主要集中于羰基的氧

化，*tellura*-Bayer-Villiger氧化的发现是BV-氧化的突破性进展。

4 硫族元素杂化素馨烯的可控转化

以杂化素馨烯的区域选择性化学反应为关键步骤，我们实现了碗状分子向新型曲面分子的精准转化，获得了功能多样的共轭稠环体系。以下，我们介绍一些代表性的例子。

图 10 多种硫族元素共同杂化素馨烯的代表性化学反应8 (网络版彩图)

Figure 10 Chemical reactions of representative TCSSs containing different chalcogen atoms (color online).

图 11 含Te元素的杂化素馨烯的*tellura*-Baeyer-Villiger氧化(网络版彩图)

Figure 11 *tellura*-Baeyer-Villiger oxidation of heterosumanenes containing Te atom (color online).

4.1 合成新型碗状共轭分子

以TCSs在 n -BuLi作用下形成双锂盐的反应为基础, 我们合成了磷元素和硫族元素共同杂化的新型素馨烯类碗状共轭分子^[37]. 如图12所示, 化合物5/7/8转化为双锂盐之后, 于低温下加入苯基二氯化磷, 然后升温至室温再加入硫粉形成了化合物32/33/34. 与相应的母体化合物5/7/8相比, 化合物32/33/34因为含有推拉电子效应而呈现红移的吸收和荧光发射. 其中32可用于识别银离子, 且能实现可视化的荧光检测, 检测限优于世界卫生组织制定的关于饮用水中银离子的浓度^[37].

4.2 合成具有强红色荧光的共轭稠杂环

基于硫杂和硒杂素馨烯的氧化开环反应, 我们合成了具有很强红光发射的共轭稠杂环. 如图13所示, 我们以硫杂/硒杂素馨烯的氧化开环产物15/35为原料, 经过水解、分子内脱水成酸酐, 然后与苯胺和邻苯二胺之间的酰化、缩合分别合成了酰亚胺类化合物36/

37^[34]和[5-7]并环化合物38/39^[41]. 化合物36~39均具有分子内电荷转移跃迁(intramolecular charge-transfer transition, ICT), 因而能隙比母体化合物5/7更窄. 它们在溶液态均发射红色荧光, 最大发射峰($\lambda_{\max}$)为638 nm, 荧光量子产率(Φ_F)高达50%^[34,41].

4.3 合成具有多重功能的勺状共轭分子

以烷氧基转化为邻醌的反应为关键步骤, 我们通过缩合反应合成了吡嗪稠合的杂化素馨烯41~44 (图14). 晶体衍射及量化计算表明此类分子呈勺状构型^[38]. 勺状共轭分子41~44与碗状共轭分子5/7在光物理性能方面有极大差异, 且对酸碱刺激呈现光学响应(吸收红移100 nm, 溶液从红色变为蓝色), 因此可用作酸碱指示剂. 进一步的研究表明, 化合物43/44具有优异的光限幅效应^[42]. 碗状共轭分子7具有良好的空穴迁移率($\mu_h = 0.32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[43], 而勺状共轭分子42则可用于制作光电晶体管(phototransistor)且表现出极高的光响应性(photo sensitivity, 2.58×10^7)^[44]. 基于化合物20/40, 我们也成功地将四硫富瓦烯与杂化素馨烯通

图 12 磷元素和硫族元素共同杂化素馨烯的合成(网络版彩图)

Figure 12 Synthesis of heterosumanenes co-doped with phosphorus and chalcogen (color online).

图 13 基于硫族元素杂化素馨烯开环反应的荧光分子合成(网络版彩图)

Figure 13 Synthesis of fluorescent molecules based on the ring-opening reaction of TCSs (color online).

图 14 基于烷氧基转化为邻醌的反应合成勺状共轭分子(网络版彩图)

Figure 14 Synthesis of molecular spoons from TCSs-*ortho*-quinones (color online).

过吡嗪单元融合,形成了“给体-受体-给体”型勺状共轭分子^[45]. 此类分子对单线态氧以及酸具有超高灵敏响应,而且在飞秒和皮秒时间尺度上具有不同的激发态吸收.

4.4 合成新型电子受体

如前所述, TCSs **5**、**7**、**8**及**9-14**是富电子的,因此它们表现出空穴传输特征或者与电子受体复合. 能否将富电子的TCSs转化为缺电子的共轭稠环是TCSs功能化衍生的挑战性难题. 大量的研究表明,在共轭体系中嵌入或在其外围引入吡嗪、酰亚胺类结构单元是制备缺电子共轭稠环的主要手段之一^[46]. 基于这一思路,我们以TCSs外围苯环双开环反应、多活性位点同步反应为基础,制备了一系列吡嗪和酰亚胺共存的共轭稠环化合物(图15). 在化合物**50**、**51**、**60**和**61**中,富电子的烷氧基均被转化为缺电子的吡嗪或酰亚胺单元,因此这四个化合物都是良好的电子受体^[39]. 它们的LUMO能级与高性能n-型半导体材料“茈酰亚胺”和“氮杂并五苯”相当. 进一步的研究表明,化合物**50/51**可与HBT在溶液或固态形成“给体-受体(D-A)”型复合物,呈现明显的长波吸收/发射.

4.5 合成手性共轭分子

碗状共轭分子具有弯曲的 π -共轭体系,以其为原料来制备手性共轭分子具有天然优势. 如图16所示,我们以硫杂/硒杂素馨烯的氧化开环产物**15/35**为原料,经过水解、分子内脱水成酸酐,然后与1,8-萘二胺和2,2'-联苯胺之间的酰化、缩合分别合成了化合物**7-6**并环的**62/63**和**7-7**并环的**64/65**^[41]. 晶体结构解析表明, **62/63**具有双曲面结构,而**64/65**具有高度扭曲的骨

架. **62/63**和**64/65**均为非中心对称结构,因此都具有手性;但是前者容易发生构型翻转,而后者具有稳定的构型. 因此, **64/65**的两个对映异构体可通过手性柱层析分离(*ee*>99%),而**62/63**的对映异构体无法拆分. 大量的晶体学数据表明, $\text{Te}=\text{O}$ 为高度极化的化学键,能够形成很强的分子间次级键(intermolecular secondary bonding interaction)^[47]. 如图17所示,我们以含有单个碲原子的TCSs **10/12**为原料,以tellura-Bayer-Villiger氧化为关键步骤,利用 $\text{Te}=\text{O}$ 键的动态共价组装,合成了U-字形手性共轭体系^[40]. 此外,杂化素馨烯衍生物能够通过超分子作用形成手性共晶. 静电势分析表明,噻吩环被氧化的硫杂素馨烯**18**具有正电荷中心,因此它与具有负电荷中心的HBT形成了手性共晶^[36],共晶的固态荧光呈现明显的红移.

5 总结与展望

从化学结构的视角来看,碗状共轭分子的结构基元——心环烯和素馨烯是富勒烯 C_{60} 的亚单元. 虽然心环烯的合成(1966年)远早于 C_{60} 的发现(1985年),但是对于碗状共轭分子的深入研究在20世纪末才逐渐开展,其主要制约因素在于碗状共轭分子的合成极具挑战性且难以宏量制备. 此外,如何有效调控碗状共轭分子的电子结构使其具有功能多样性和特殊性是该领域的关键技术问题.

围绕上述难题,本课题组以“主族元素对共轭骨架掺杂”为核心思路调控碗状共轭分子的电子结构. 我们设计了硫族元素杂化素馨烯(TCSs),发展了“成环”-“缩环”两步法合成策略,实现了TCSs的高效及宏量合成;在此基础上,提出了“配位诱导的曲面分子合成”这一

图 15 以硫族元素杂化素馨烯的特征反应为关键步骤合成新型电子受体(网络版彩图)

Figure 15 Synthesis of electron-deficient conjugated polycycles from TCSs (color online).

图 16 基于硫族元素杂化素馨烯开环反应的手性共轭分子合成(网络版彩图)

Figure 16 Synthesis of chiral conjugated polycycles based on the ring-opening reaction of TCSs (color online).

新思路^[48]。我们运用物理有机化学手段明晰了TCSs的构效关系, 确认了它们的化学活性位点; 瞄准这些活性位点, 实现了TCSs的区域选择性化学反应, 并揭示了

硫族元素对于TCSs化学反应性能的影响。以TCSs的特征化学反应为关键步骤, 开展了TCSs的可控功能化, 制备了具有高量子产率的红色荧光分子、具有多重光

图 17 基于Te=O次级键的U-形手性共轭稠环化合物的合成(网络版彩图)

Figure 17 Formation of U-shaped chiral hetero polycycles via secondary bonding interaction of Te=O (color online).

电功能的勺状分子、新型电子受体、手性共轭分子等。这一系列进展证明，TCSs可作为核心骨架来构筑结构与功能多样化的共轭稠环化合物。

碗状共轭分子在有机合成化学、配位化学、超分子化学、光电功能材料方面都展现出了良好的应用前景，但是亟需探索“杀手锏”般的特征功能性应用。

理论预测，碗状共轭分子的“凹凸”型柱状堆积，具有潜在的整流效应，但是如何制备单分子层的“凹凸”极性堆积是亟待解决的技术问题。此外，如何利用碗状共轭分子在外界刺激下的曲面翻转及内禀的“电子-声子”耦合作用来构筑高时空分辨率的响应性材料是该领域的增长点。

参考文献

- 1 Liu Y. *Organic Nano and Molecular Devices*. Beijing: Science Press, 2010 (in Chinese) [刘云圻. 有机纳米及分子器件. 北京: 科学出版社, 2010]
- 2 Huang W, Mi B, Gao Z. *Organic Electronics*. Beijing: Science Press, 2011 (in Chinese) [黄维, 密保秀, 高志强. 有机电子学. 北京: 科学出版社, 2011]
- 3 Zhu DB. *Organic Thermoelectronics: From Materials to Devices*. Beijing: Science Press, 2020 (in Chinese) [朱道本. 有机热电: 从材料到器件. 北京: 科学出版社, 2020]
- 4 Miao Q. *Polycyclic Arenes and Heteroarenes: Synthesis, Properties, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015
- 5 Brooks JS. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2667–2694
- 6 Simon J, Bassoul P. *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*. Berlin: John Wiley & Sons Ltd., 2000
- 7 Dong H, Zhu H, Meng Q, Gong X, Hu W. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1754–1808
- 8 Mei J, Diao Y, Appleton AL, Fang L, Bao Z. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6724–6746
- 9 Jiang W, Li Y, Wang Z. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 3135–3147

- 10 Narita A, Wang XY, Feng X, Müllen K. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6616–6643
- 11 Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 12 Xie SY, Yang SF, Li SH. *Fullerenes: Fundamental and Application*. Beijing: Science Press, 2019 (in Chinese) [谢素原, 杨上峰, 李姝慧. 富勒烯: 从基础到应用. 北京: 科学出版社, 2019]
- 13 (a) Barth WE, Lawton RG. *J Am Chem Soc*, 1966, 88: 380–381; (b) Scott LT, Hashemi MM, Meyer DT, Warren HB. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 7082–7084; (c) Scott LT, Cheng PC, Hashemi MM, Bratcher MB, Meyer DT, Warren HB. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 10963–10968; (d) Seiders TJ, Elliott EL, Grube GH, Siegel JS. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 7804–7813; (e) Sygula A, Rabideau PW. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 7800–7803; (f) Sygula A, Rabideau PW. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6323–6324; (g) Butterfield AM, Gilomen B, Siegel JS. *Org Process Res Dev*, 2012, 16: 664–676
- 14 Sakurai H, Daiko T, Hirao T. *Science*, 2003, 301: 1878
- 15 Tsefrikas VM, Scott LT. *Chem Rev*, 2006, 106: 4868–4884
- 16 Rabideau PW, Sygula A. *Acc Chem Res*, 1996, 29: 235–242
- 17 Wu YT, Siegel JS. *Chem Rev*, 2006, 106: 4843–4867
- 18 Amaya T, Hirao T. *Chem Record*, 2015, 15: 310–321
- 19 (a) Li X, Shao X. *Synlett*, 2014, 25: 1795–1798; (b) Hou XQ, Sun YT, Liu L, Wang ST, Geng RL, Shao XF. *Chin Chem Lett*, 2016, 27: 1166–1174; (c) Saito M, Shinokubo H, Sakurai H. *Mater Chem Front*, 2018, 2: 635–661; (d) Li D, Shao X. *Synlett*, 2020, 31: 1050–1063; (e) Wang W, Shao X. *Org Biomol Chem*, 2021, 19: 101–122; (f) Saito M, Furukawa S, Kobayashi J, Kawashima T. *Chem Record*, 2016, 16: 64–72
- 20 (a) Scott LT, Boorum MM, McMahon BJ, Hagen S, Mack J, Blank J, Wegner H, de Meijere A. *Science*, 2002, 295: 1500–1503; (b) Scott LT, Jackson EA, Zhang Q, Steinberg BD, Bancu M, Li B. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 107–110; (c) Kawasumi K, Zhang Q, Segawa Y, Scott LT, Itami K. *Nat Chem*, 2013, 5: 739–744; (d) Zhu ZZ, Chen ZC, Yao YR, Cui CH, Li SH, Zhao XJ, Zhang Q, Tian HR, Xu PY, Xie FF, Xie XM, Tan YZ, Deng SL, Quimby JM, Scott LT, Xie SY, Huang RB, Zheng LS. *Sci Adv*, 2019, 5: eaaw0982; (e) Shoyama K, Würthner F. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 13008–13012; (f) Higashibayashi S, Sakurai H. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8592–8593; (g) Ngamsomprasert N, Dang JS, Higashibayashi S, Yakiyama Y, Sakurai H. *Chem Commun*, 2017, 53: 697–700; (h) Meng D, Liu G, Xiao C, Shi Y, Zhang L, Jiang L, Baldrige KK, Li Y, Siegel JS, Wang Z. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5402–5408
- 21 (a) Amaya T, Sakane H, Hirao T. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8376–8379; (b) Filatov AS, Zabula AV, Spisak SN, Rogachev AY, Petrukhina MA. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 140–145; (c) Kasprzak A, Sakurai H. *Chem Commun*, 2021, 57: 343–346
- 22 (a) Sygula A, Fronczek FR, Sygula R, Rabideau PW, Olmstead MM. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3842–3843; (b) Liu YM, Xia D, Li BW, Zhang QY, Sakurai T, Tan YZ, Seki S, Xie SY, Zheng LS. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13047–13051
- 23 (a) Shi K, Lei T, Wang XY, Wang JY, Pei J. *Chem Sci*, 2014, 5: 1041–1045; (b) Chen R, Lu RQ, Shi K, Wu F, Fang HX, Niu ZX, Yan XY, Luo M, Wang XC, Yang CY, Wang XY, Xu B, Xia H, Pei J, Cao XY. *Chem Commun*, 2015, 51: 13768–13771; (c) Chen R, Lu RQ, Shi PC, Cao XY. *Chin Chem Lett*, 2016, 27: 1175–1183; (d) Li X, Kang F, Inagaki M. *Small*, 2016, 12: 3206–3223; (e) Hisaki I, Toda H, Sato H, Tohnai N, Sakurai H. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 15294–15298; (f) Nestoros E, Stuparu MC. *Chem Commun*, 2018, 54: 6503–6519; (g) Yakiyama Y, Hasegawa T, Sakurai H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 18099–18103; (h) Fu X, Zhen Y, Ni Z, Li Y, Dong H, Siegel JS, Hu W. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 14024–14028; (i) Amaya T, Seki S, Moriuchi T, Nakamoto K, Nakata T, Sakane H, Saeki A, Tagawa S, Hirao T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 408–409
- 24 Furukawa S, Wu J, Koyama M, Hayashi K, Hoshino N, Takeda T, Suzuki Y, Kawamata J, Saito M, Akutagawa T. *Nat Commun*, 2021, 12: 768–776
- 25 (a) Tan Q, Higashibayashi S, Karanjit S, Sakurai H. *Nat Commun*, 2012, 3: 891–895; (b) Kaewmati P, Tan Q, Higashibayashi S, Yakiyama Y, Sakurai H. *Chem Lett*, 2016, 46: 146–148; (c) Kaewmati P, Yakiyama Y, Ohtsu H, Kawano M, Haesuwannakij S, Higashibayashi S, Sakurai H. *Mater Chem Front*, 2018, 2: 514–519; (d) Tan Q, Kaewmati P, Higashibayashi S, Kawano M, Yakiyama Y, Sakurai H. *Bull Chem Soc Jpn*, 2018, 91: 531–537
- 26 (a) Furukawa S, Kobayashi J, Kawashima T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14192–14193; (b) Saito M, Tanikawa T, Tajima T, Guo JD, Nagase S. *Tetrahedron Lett*, 2010, 51: 672–675; (c) Tanikawa T, Saito M, Guo JD, Nagase S. *Org Biomol Chem*, 2011, 9: 1731–1735; (d) Tanikawa T, Saito M, Guo JD, Nagase S, Minoura M. *Eur J Org Chem*, 2012, 2012(36): 7135–7142; (e) Furukawa S, Hayashi K, Yamagishi K, Saito M. *Mater Chem Front*, 2018, 2: 929–934; (f) Tsefrikas VM, Greene AK, Scott LT. *Org Chem Front*, 2017, 4: 688–698; (g) Furukawa S, Suda Y, Kobayashi J, Kawashima T, Tada T, Fujii S, Kiguchi M, Saito M. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5787–5792; (h) Tan Q, Zhou D, Zhang T, Liu B, Xu B. *Chem*

- Commun*, 2017, 53: 10279–10282; (i) Zhou D, Gao Y, Liu B, Tan Q, Xu B. *Org Lett*, 2017, 19: 4628–4631; (j) Zhang T, Deng G, Li H, Liu B, Tan Q, Xu B. *Org Lett*, 2018, 20: 5439–5443; (k) Jiang M, Guo J, Liu B, Tan Q, Xu B. *Org Lett*, 2019, 21: 8328–8333
- 27 Imamura K, Takimiya K, Otsubo T, Aso Y. *Chem Commun*, 1999, 1859–1860
- 28 Mahoney SJ, Ahmida MM, Kayal H, Fox N, Shimizu Y, Eichhorn SH. *J Mater Chem*, 2009, 19: 9221–9232
- 29 (a) Priyakumar UD, Sastry GN. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42: 1379–1381; (b) Priyakumar UD, Sastry GN. *J Org Chem*, 2001, 66: 6523–6530; (c) Sastry GN, Priyakumar UD. *J Chem Soc Perkin Tran 2*, 2001, 30–40
- 30 (a) Klemm LH, Hall E, Cousins L, Klopfenstein CE. *J Heterocyclic Chem*, 1987, 24: 1749–1755; (b) Klemm LH, Hall E, Cousins L, Klopfenstein CE. *J Heterocyclic Chem*, 1989, 26: 345–348
- 31 Li X, Zhu Y, Shao J, Wang B, Zhang S, Shao Y, Jin X, Yao X, Fang R, Shao X. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 535–538
- 32 Wang S, Li X, Hou X, Sun Y, Shao X. *Chem Commun*, 2016, 52: 14486–14489
- 33 Wang S, Shang J, Yan C, Wang W, Yuan C, Zhang HL, Shao X. *Org Chem Front*, 2019, 6: 263–272
- 34 Li X, Zhu Y, Shao J, Chen L, Zhao S, Wang B, Zhang S, Shao Y, Zhang HL, Shao X. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 267–271
- 35 Hou X, Sun J, Liu Z, Yan C, Song W, Zhang HL, Zhou S, Shao X. *Chem Commun*, 2018, 54: 10981–10984
- 36 Hou X, Zhu Y, Qin Y, Chen L, Li X, Zhang HL, Xu W, Zhu D, Shao X. *Chem Commun*, 2017, 53: 1546–1549
- 37 Wang S, Yan C, Shang J, Wang W, Yuan C, Zhang HL, Shao X. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3819–3823
- 38 Sun Y, Li X, Sun C, Shen H, Hou X, Lin D, Zhang HL, Di CA, Zhu D, Shao X. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13470–13474
- 39 Liu Z, Song W, Yan C, Liu Z, Zhang HL, Shao X. *Org Chem Front*, 2021, 8: 4767–4776
- 40 Wang S, Yan C, Zhao W, Liu X, Yuan CS, Zhang HL, Shao X. *Chem Sci*, 2021, 12: 5811–5817
- 41 Hou X, Li X, Sun C, Chen L, Sun Y, Liu Z, Zhang HL, Shao X. *Chem Eur J*, 2017, 23: 14375–14383
- 42 Sun J, Sun Y, Yan C, Lin D, Xie Z, Zhou S, Yuan C, Zhang HL, Shao X. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 13114–13119
- 43 Fu B, Hou X, Wang C, Wang Y, Zhang X, Li R, Shao X, Hu W. *Chem Commun*, 2017, 53: 11407–11409
- 44 Fu B, Wang C, Sun Y, Yao J, Wang Y, Ge F, Yang F, Liu Z, Dang Y, Zhang X, Shao X, Li R, Hu W. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901437
- 45 Liu L, Yan C, Li Y, Liu Z, Yuan C, Zhang HL, Shao X. *Chem Eur J*, 2020, 26: 7083–7091
- 46 Zhan XW. *n-Type Organic Semiconductors and Their Applications in Optoelectronics*. Beijing: Science Press, 2020 (in Chinese) [占肖卫. n-型有机半导体材料及其在光电器件中的应用. 北京: 科学出版社, 2020]
- 47 Chivers T, Laitinen RS. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1725–1739
- 48 Geng R, Hou X, Sun Y, Yan C, Wu Y, Zhang HL, Shao X. *Mater Chem Front*, 2018, 2: 1456–1461

Design, synthesis, and controllable transformation of bowl-shaped heterosumanenes

Xiangfeng Shao^{*}

State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

^{*}Corresponding author (email: shaoxf@lzu.edu.cn)

Abstract: Buckybowls are the key intermediate structures for transforming planar polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) into fullerenes, and they show unique physical and chemical properties as compared with PAHs and fullerenes. In this review, we summarize our recent progress on the bowl-shaped heterosumanenes, including molecular design rationale, highly efficient synthetic strategies, structure-property relationship, chemical reactions, and controllable transformation. It is proved that trichalcogenasumanenes (TCSs) can serve as a promising scaffold to create unconventional polycycles with structural and property diversity such as red fluorescence hetero-PAHs, molecular spoon with multi-functionality, electron-acceptors, and chiral π -system.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, buckybowls, heterosumanenes, synthetic chemistry, controllable transformation

doi: [10.1360/SSC-2021-0193](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0193)