

基于平面手性 [2,2] 对环芳烷的共轭大环研究进展*

何 静 樊彦青 连 哲 王 颖 江 华[†]

(北京师范大学化学学院, 100875, 北京)

摘要 [2,2] 对环芳烷是一类具有独特三维刚性结构以及平面手性的化合物, 在材料科学领域具有广泛的应用前景, 其可以作为理想的构筑基元构建共轭大环, 并为大环引入手性和拓扑结构等有趣的性质. 本文介绍了 [2,2] 对环芳烷的发展历史、结构特性及平面手性, 总结了近年来基于 [2,2] 对环芳烷的共轭大环的重要进展. 有望为基于 [2,2] 对环芳烷的(拓扑)手性大环的合成设计提供新的思路.

关键词 [2,2] 对环芳烷; 平面手性; 共轭大环

中图分类号 O6-1

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022077

0 引言

1949年 Brown 等^[1]通过对二甲苯的低压气相热解, 首次发现了 [2,2] 对环芳烷 ([2,2]paracyclophane, [2,2]PCP); 1951年, Cram 等^[2]通过分子内环化, 合成了这种新颖而有趣的化合物. 之后, 由于其独特的结构^[3]及优异的光电性能^[4], [2,2]PCP 引起了化学家的研究兴趣.

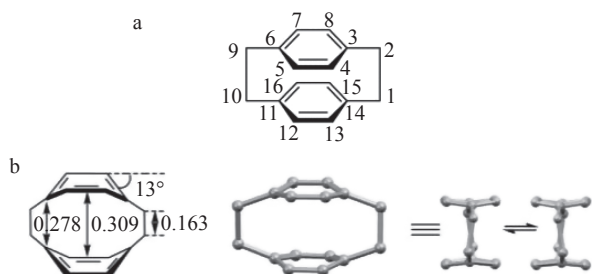
[2,2]PCP 是由 2 个桥头碳作为“桥”(0.283 nm)连接 2 个共面堆叠、相互作用较强的苯单元“甲板”的一种较小环状分子(图 1-a 分子结构), 其单晶结构表明, [2,2]PCP 中 2 个苯环扭曲并非平面结构(图 1-b)^[5], 2 个苯环间的平均距离为 0.309 nm, 小于石墨层间标准范德华距离(0.340 nm). 由于 2 个苯环近距离的共面堆叠, 使得 [2,2]PCP 苯环之间具有空间电子相互作用. 相比于乙烷 C—C 键键长(0.154 nm), [2,2]PCP

桥头 C—C 键的键长(0.163 nm)略微有一定的延长. [2,2]PCP 这种独特的结构为其固有的平面性畸变以及特殊的反应行为提供了依据, 也使得 [2,2]PCP 具有特殊的光物理性质.

一直以来, 在对 [2,2]PCP 的研究中, 其固有机械性能的研究占据了主导地位, 同时对结构和反应性之间的关系, 及其独特的物理、化学性质进行了深入的研究. 特别是 Frim 等^[5]、Reiser 等^[6]、Longone 等^[7]、Misumi 等^[8]对 [2,2]PCP 的合成方法做了一系列的研究, 极大地促进了 [2,2]PCP 化学的发展. 在此基础上, [2,2]PCP 实现了从功能分子到功能材料的转变, 在不对称合成、能源材料、 π -堆叠聚合物和功能涂层等方面具有潜在应用^[9].

近年来, 共轭大环因在超分子化学发展中的独特地位, 一直以来受到有机化学领域研究者的青睐, 是研究热点之一^[10]. 包括环对苯撑 [n]cycloparaphenylenes (CPPs) 在内的共轭大环以独特的环状结构、固有的光电性能和广泛的应用前景而备受关注. 将不同的构筑基元引入到大环中, 既丰富了其种类, 也使其产生特殊的性质^[10], 其中 [2,2]PCP 就是一个很好的构筑基元. [2,2]PCP 略微弯曲的特殊结构使得苯环之间具有空间电子相互作用, 被引入到大环中时可以使大环产生手性. 目前, [2,2]PCP 应用于共轭大环构建方面的研究报道较少, 特别是有关手性共轭大环的研究才刚刚起步.

有关 [2,2]PCP 在材料科学和不对称催化方面的



Aromatic-ring distance: 0.309 nm

通过 X-射线晶体学衍射所得到的张力及结构参数: 环间距离及苯环形变.

图 1 [2,2]PCP 的 π -堆叠体系

* 北京市自然科学基金资助项目(2212008); 国家自然科学基金资助项目(21971020)

[†] 通信作者: 江华(1968—), 男, 博士, 教授, 博士生导师. 研究方向: 超分子手性和拓拓扑手性及发光功能材料. E-mail: jiangh@bnu.edu.cn
收稿日期: 2022-04-08

研究进展已经有文献评述^[9, 11], 因此在此不再重复评论. 本综述旨在对基于 [2,2]PCP 共轭大环的设计合成进展进行研究总结, 对相关 [2,2]PCP 的结构以及取代模式进行详细的介绍, 着重关注该类大环的设计原则、结构及手性性质.

1 [2,2]PCP 的平面手性

[2,2]PCP 具有扭曲的刚性结构, 其固有特征是具有高空间体积, 较稳定, 不受光、氧化以及酸碱等的影响, 在普通条件下也难以进行化学转化. 未修饰的 [2,2]PCP 不具有手性, 一旦引入其他官能团于 [2,2]PCP 中, 可使 [2,2]PCP 表现出平面手性. 为了对 [2,2]PCP 进行修饰, 化学家们研究了各种策略^[11].

由于 [2,2]PCP 具有高效的合成可调性, 其中心允许官能团选择性定位在其中 1 或 2 个苯环上, 这种精确位置上的取代对 [2,2]PCP 手性的引入起着关键的作用^[12]. 早在 1955 年, Cram 等^[13]对 [2,2]PCP 的平面手性进行了报道. [2,2]PCP 的手性源于其固有的刚性结构, 使得苯环的转动受到抑制, 取代基可以选择性地定位在其中 1 或者 2 个苯环上, 从而形成手性 [2,2]PCP, 分别用 R_p 和 S_p 来描述(图 2). 通过在苯环的适当位置引入取代基, 可得到结构稳定的平面手性 [2,2]PCP 化合物. 任何单取代的 [2,2]PCP 都是手性的. 通过增加 [2,2]PCP 苯环上取代基的数量, 可以生成多个种类的旋光衍生物. 图 3 展示了几种常见的手性 [2,2]PCP. 对于同苯环双取代的 [2,2]PCP, 其手性通常用邻位 (*ortho*-)、对位 (*para*-) 和间位 (*meta*-) 表示; 而对于异苯环双取代的 [2,2]PCP, 用伪双位 (*pseudo-geminal*)、伪邻位 (*pseudo-ortho*)、伪对位 (*pseudo-para*) 和伪间位 (*pseudo-meta*) 表示^[14](图 3-a); 类似地, 四取代 [2,2]PCP 的命名方式参照图 3-b.

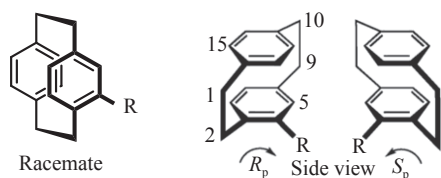


图 2 R_p 和 S_p 描述 [2,2]PCP 的平面手性

2 基于 [2,2]PCP 骨架的共轭大环的构建

[2,2]PCP 由于其构象稳定性及结构特殊性, 在过去的数十年中, 被广泛地用作不对称合成的手性助剂和配体^[15]. 然而, 关于其作为骨架来构建具有光学活性的共轭大环的报道仍是少数.

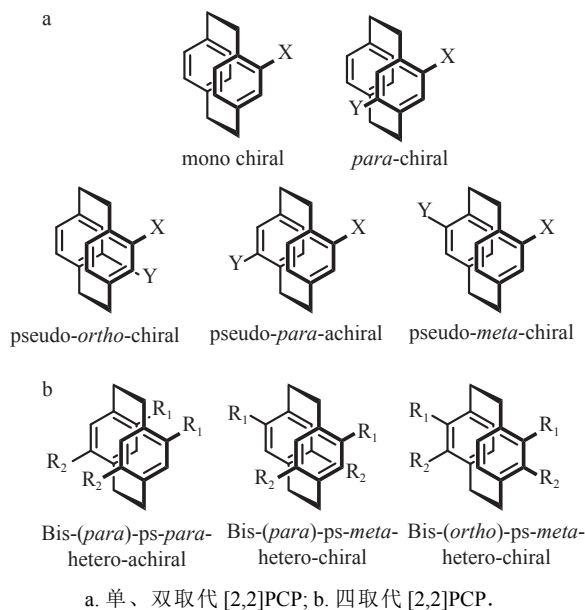


图 3 [2,2]PCP 取代模式

2.1 基于 [2,2]PCP 的螺旋噻吩共轭大环 在 [2,2]PCP 的伪邻位(4, 12 位)引入取代基团, 可使其成为具有理想手性的官能团. 已知的低聚噻吩易氧化, 会产生稳定的阳离子自由基, 负责有效的电荷传输. 由于低聚噻吩骨架之间的引力作用, 在固态和液态下, 阳离子自由基均可通过 π -跨环相互作用形成 π -二聚体. 这些阳离子化合物在 UV/Vis/NIR 区域表现出明确的光谱带. 如图 4 所示, Hasegawa 等^[16]设计通过 Suzuki 偶联将 1/4 噻吩嵌入手性 [2,2]PCP 支架中得到 **1**, 之后在 Ni 催化的 Yamamoto 偶联下, 合成了基于平面手性伪邻位 [2,2]PCP 的由低聚噻吩链桥连的螺旋噻吩大环 **2**. 进一步的研究发现, 刚性低聚噻吩单元与平面手性 [2,2]PCP 的有机桥连, 使得大环 **2** 产生明显的 CD 信号, 且波长范围覆盖了可见及短波红外区域.

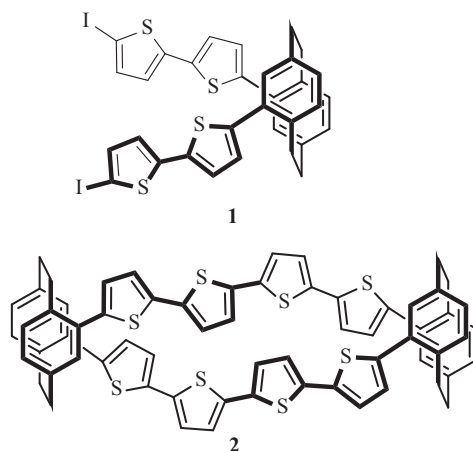


图 4 基于伪邻位 [2,2]PCP 的螺旋噻吩手性大环

Weiland 等^[17]合成了如图 5 所示的基于伪对位取代 [2,2]PCP 的低聚噻吩大环 **3**. 由于在室温条件下具

有较低的消旋化能垒, 大环 **3** 以消旋形式存在, 无法通过拆分得到手性对映体. 研究发现, 与非环前体相比, 大环的形成导致了吸收光谱和发射光谱的红移, 这表明通过低聚噻吩的共轭相对于通过 [2,2]PCP 的空间共轭是有所增加的, 阐明了共轭断裂的前手性构建基元对结构和电子性质的影响.

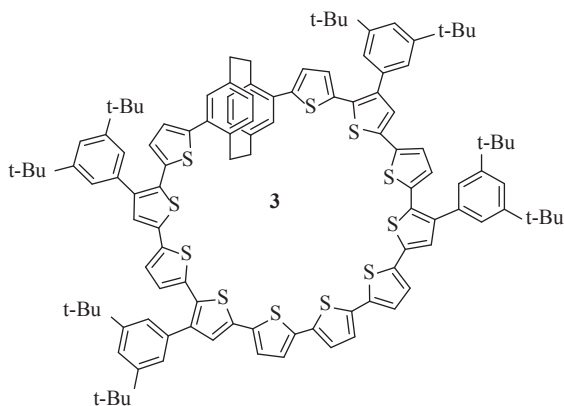


图5 基于伪对位 [2,2]PCP 的噻吩大环

Weiland 等^[18] 又利用 [2,2]PCP 的特殊结构, 引入了一种设计原理, 将双伪对位取代的 [2,2]PCP 整合到噻吩环中, 通过稳定其螺旋手性结构进而合成了螺旋手性的低聚噻吩大环 **4** (图6). [2,2]PCP 的引入对近平面的低聚噻吩大环具有三维扰动, 进而产生螺旋手性. 由于大环会快速对映异构化, 因此在 [2,2]PCP 单元上引入 2 个大的取代基来稳定其手性, 取代基作为棒状臂阻止了大环的快速对映异构化, 使得 2 个对映体能够分离, 为进一步通过 ECD 光谱和 DFT 计算来分辨和表征单个对映体的手性性质提供可能.

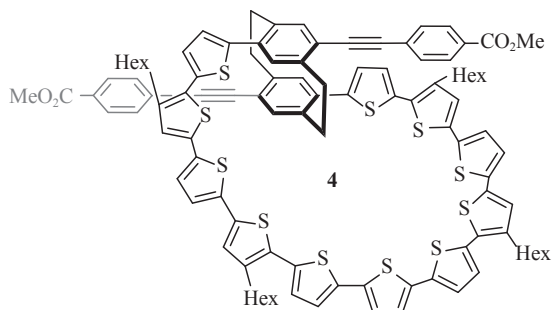


图6 基于双伪对位 [2,2]PCP 的螺旋噻吩手性大环

2.2 基于 [2,2]PCP 的全碳共轭大环

2.2.1 基于 [2,2]PCP 的非手性全碳共轭大环

[2,2]PCP 的 2 个苯环“甲板”之间具有强烈而独特的跨环相互作用, 这对于研究电子“间隙”对高共轭分子离域效应的影响具有重要意义. 基于脱氢苯并环烯类大环的结构, Boydston 等^[19] 于 2001、Hinrichs 等^[20] 于 2006 年先后报道了系列基于 [2,2]PCP 的共轭大环 **5-10** (图7), 并与脱氢苯并环烯大环的电子吸收光谱进行

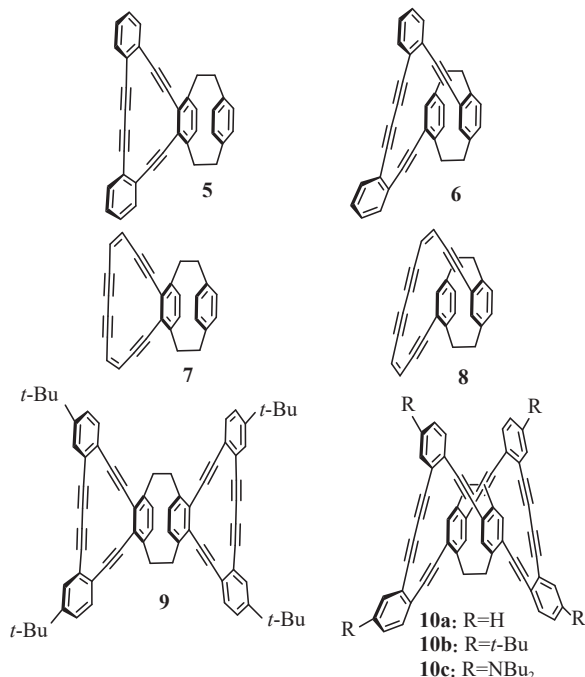


图7 基于 [2,2]PCP 的脱氢苯并环烯大环

比较. 其中: 最为明显的是, 具有扭曲结构的螺旋桨形大环 **10** 的吸收光谱相较于不含乙基桥的大环出现红移, 引起这种吸收光谱变化的原因主要是 [2,2]PCP 单元的空间相互作用; 另外, 光谱数据还清晰地表明 [2,2]PCP 的引入导致了整个 π 体系的离域化. 对基于 [2,2]PCP 的共轭大环的空间相互作用做了详细的报道, 但是对该类大环的相关手性性质并未进行研究.

Wu 等^[21] 将 [2,2]PCP 作为有机构建板块引入到共轭大环中, 利用 Pd 催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应, 经由还原芳构化成功地合成了基于伪对位 [2,2]PCP 的大环 **11**, 这也是第一个仅由苯环组成的空间离域的 π -共轭大环. 大环 **11** 理应存在 2 个对映异构体, 但遗憾的是, 由于可在室温下绕单键旋转而消旋, 无法得到单一手性的对映体. 如图8所示, 与尺寸和扭转角相似的含二苯甲烷的大环 **12** 相比, **11** 的吸收和发射光谱都出现了明显的红移, 这是由 [2,2]PCP 的引入所产生的具有空间相互作用的 π -堆叠结构所引起的. 此外, 随着溶剂极性的增加, **11** 的荧光颜色从绿色变为黄色, 且发射光谱出现明显红移, 这证实了环共轭体系中存在通过空间电荷转移的溶剂化变色效应.

2.2.2 基于 [2,2]PCP 的手性全碳共轭大环

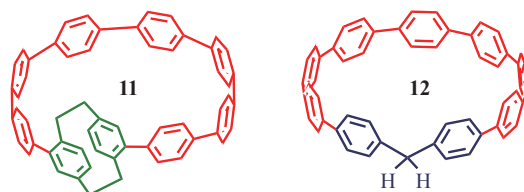


图8 基于伪对位 [2,2]PCP 的全苯共轭大环

面手性的二取代以及四取代 [2,2]PCP, Morisaki 等^[22-23]和 Gon 等^[24]通过 Pd 催化的 Sonogashira-Hagihara 的合成方法, 将 [2,2]PCP 中心与对亚苯基乙炔撑连接, 对所合成大环的 CPL 信号的控制和增强进行了系列深入研究. 2014 年, Morisaki 等^[22]对基于四取代平面手性 [2,2]PCP 的螺旋桨状的大环开展了一系列的研究, 通过对 [2,2]PCP 的光学拆分, 成功地得到了易于修饰的平面手性的 4, 7, 12, 15-四取代 [2,2]PCP, 经 Sonogashira-Hagihara 偶联成功合成了螺旋桨状手性大环 **13**(图 9). 中心 [2,2]PCP 骨架较强的空间相互作用, 使得电子在整个分子中交叉离域, 进一步导致大环产生较高的荧光量子产率(45%). 由于 [2,2]PCP 桥上的亚甲基将大环完全固定, 形成了构象稳定的手性二阶结构(螺旋桨状结构), 大环 **13**在基态和激发态均表现出手性, 这进一步使其具有较强的 CPL 信号和较大的 g_{lum} 值(10^{-2} 数量级), 大多数有机 CPL 小分子的 g_{lum} 为 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 数量级. 这为构建具有 CPL 性质的有机分子提供了一条新思路.

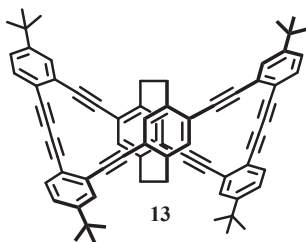


图 9 基于四取代 [2,2]PCP 的螺旋桨状大环

为了进一步改善这类大环的 CPL 发光效率, Gon 等^[24]将注意力集中在含有平面手性四取代 [2,2]PCP 的螺旋桨状骨架上, 设计合成了具有扩展 π -共轭基团的环状化合物 **14**(图 10). 与共轭体系更小的 **13**相比, 量子产率呈现随共轭体系增大而增大的趋势(**14a**量子产率为 60%, **14b**为 70%). 由于大环的 HOMO 和 LUMO 主要分布在其中的环状骨架上, 因此, 吸收和发射发生在螺旋桨状的环状结构中, 这导致二者具有类似的光学性质. 由于在激发态仍保持刚性螺旋桨状结构, 观察到它们都具有较强的 CPL 和较大的 g_{lum} 值(在 10^{-2} 数量级). 通过引入较大的苯乙炔基, 改善了大环的光学性质, 提升了吸光系数和量子产率.

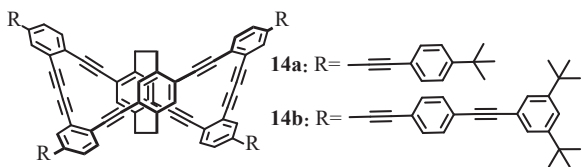


图 10 π -扩展的螺旋桨状大环

在以上的研究基础上, Gon 等^[25]对螺旋桨状大环的结构做了进一步的拓展. 通过改变四角的结构单

元, 成功地合成了在结构的四角含有苯或萘基团的旋光性化合物 **15**(图 11). 通过在化合物的四角处放置萘单元使得 π -平面得到扩展, 扩大了螺旋桨状大环的底物范围. 由于大环具有更高阶的结构, **15**具有较高的发光效率, 且 CPL 性质相较于非环状结构也有了提升. 萘单元的引入产生了更大的吸光系数和量子产率, 而四角为苯单元则具有更大的 g_{lum} . 此外, 环骨架中的芳香族结构单元可以实现对其光学和手性性质的有效调节.

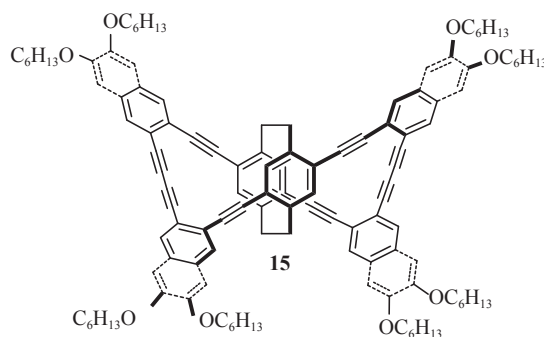


图 11 四角延展的螺旋桨状大环

除了对螺旋桨状大环的研究之外, Morisaki 等^[23]首先通过光学拆分获得了伪邻位二取代的 [2,2]PCP, 在接下来合成低聚物的过程中, 得到了三角形副产物 **16**(图 12). 在之后的研究中, Morisaki 等^[23]对其光物理性质以及手性性质进行了表征, 大环 **16**具有较高的荧光量子产率及良好的 CPL 性质.

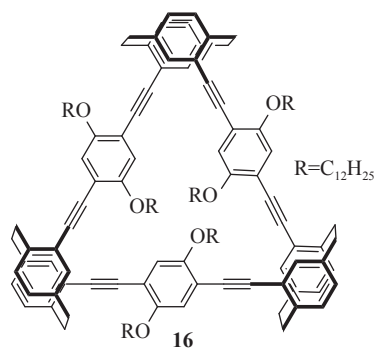


图 12 基于 [2,2]PCP 的三角形大环

最近, Hasegawa 等^[26]报道了基于 [2,2]PCP 和联苯的具有立体中心 π -体系的二聚体 **17a** 和三聚体 **17b** 的合成(图 13), 并对其结构、光物理性质和手性进行了研究. X-ray 单晶衍射分析结合理论计算表明, **17a** 中的联苯基团高度扭曲, 从两侧锚定 [2,2]PCP 形成双螺旋结构, 而 **17b** 形成了一个具有较大手性空腔的等腰三角形结构. 由于苯基发色团嵌入在手性 [2,2]PCP 支架中, 所得到的手性大环 **17a** 和 **17b** 的量子产率分别高达 70% 和 83%, 而且还具有显著的科顿效应和 CPL 性质($|g_{lum}| = 1.6 \times 10^{-3}$).

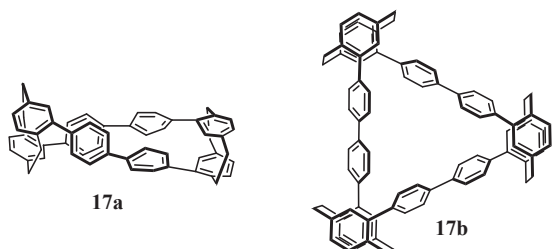


图 13 基于 [2,2]PCP 及联苯的二聚和三聚大环

手性碳纳米环因其可以作为手性碳纳米管的理想前体而备受关注。但目前所合成的手性碳纳米环大多因复杂的对映异构体的生成而存在拆分困难,这也限制了手性碳纳米环的发展。众所周知,二取代的 [2,2]PCP 由于其伪对位、间位和邻位取向,表现出了吸引人的结构多样性和稳定的手性。为了保证手性稳定性和高效的手性转移,我们课题组合理地选择了伪间位二取代的 [2,2]PCP 作为理想的手性基元,因为当其与刚性的 CPPs 骨架相整合时,其取向可以通过抑制外消旋化而有效地稳定手性。如图 14 所示,最近我们课题组^[27]通过将平面手性伪间位二取代 [2,2]PCP 基元引入到不同尺寸的 CPPs 骨架中,合成了 4 个新型的手性大环 **18a-d**。单晶衍射揭示了其项链状的美观结构,其中: CPPs 骨架上偶数日苯环的大环具有平行排列,奇数目的大环则呈现出人字形排列方式;大环在固态时堆积形成孔道。大环表现出尺寸相关的光物理性质,随环尺寸增大紫外吸收光谱略微红移,荧光发射光谱出现明显蓝移且量子产率增加,高达 82%。此外,大环具有较为优异的手性性质,CPL 的 g_{lum} 可达 10^{-3} , 也具有尺寸相关性,即随着环尺寸的增加,大环的 CD 及 CPL 信号减弱,这是由于随着环尺寸的增加, [2,2]PCP 对于大环的手性传递效率降低。此外,由于独特的空腔,大环对于 C_{60} 具有络合作用,当 $n=3$ 时,络合作用最为理想。

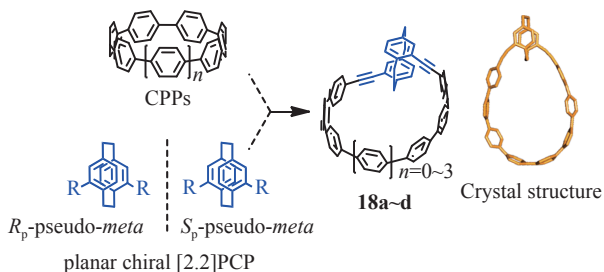


图 14 基于伪间位 [2,2]PCP 的手性大环

3 总结与展望

[2,2]PCP 由于其独特的结构、立体化学特性以及固有的平面手性,在过去的几十年被广泛研究。尽管 [2,2]PCP 在不对称催化合成等很多方面都取得了引人瞩目的进展,但关于其作为构筑基元合成共轭大

环,特别是拓扑手性大环仍有待探索和研究。

本文介绍了 [2,2]PCP 的发展历史、结构特性及其平面手性,概述了基于 [2,2]PCP 的共轭大环的设计合成的研究进展,我们按照共轭大环的结构基元特征,将共轭大环分为螺旋噻吩大环以及全碳大环这 2 大类,并对每个体系的代表性大环进行了设计合成概括、结构性质关系总结。[2,2]PCP 独特的结构及固有的平面手性,使得以其构筑的共轭大环具有优异的圆偏振发光性能,同时具有高效的发光效率和较大的发光不对称因子,这将有利于这类大环分子在手性发光材料领域的应用。

综上所述, [2,2]PCP 优异的性能,有望为 (拓扑) 手性发光材料的发展提供新的途径。诸多研究表明, [2,2]PCP 可以作为理想的构筑基元构建大环化合物。同时, [2,2]PCP 手性基元也是设计合成手性非共轭大环的理想基元,这类手性大环分子在手性分子识别和分子机器等方面具有潜在的发展空间。虽然在基于 [2,2]PCP 大环的多样性合成、功能化修饰以及开拓其手性识别功能等方面的研究还面临一定的挑战,但是随着研究的不断深入,我们相信,一定会具有可预期的研究进展和突破。

4 参考文献

- [1] BROWN C J, FARTHING A C. Preparation and structure of di-p-xylylene[J]. *Nature*, 1949, 164(4178): 915
- [2] CRAM D J, STEINBERG H. Macrorings: 1. Preparation and spectra of the paracyclophanes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(12): 5691
- [3] GLEITER R, HOPF H. *Modern cyclophane chemistry*[M]. Weinheim: John Wiley and Sons Inc, 2004
- [4] MORISAKI Y, CHUJO Y. Through-space conjugated polymers based on cyclophanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(39): 6430
- [5] FRIM R, RAULFS F W, HOPF H, et al. [2,2]Indenophane dianion: a novel double-layered dianion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1986, 25(2): 174
- [6] REISER O, REICHOW S, DE MEIJERE A. A Facile, General route to bridge-annelated [2,2]paracyclophanedienes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1987, 26(12): 1277
- [7] LONGONE D T, CHOW H S. Multilayered [2,2] paracyclophane. Synthesis and properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1970, 92(4): 994
- [8] MISUMI S, OTSUBO T. Chemistry of multilayered cyclophanes[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1978, 11(6): 251
- [9] HASSAN Z, SPULING E, KNOLL D M, et al. Planar chiral [2,2]paracyclophanes: from synthetic curiosity to applications in asymmetric synthesis and materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(18): 6947
- [10] IYODA M, YAMAKAWA J, RAHMAN M J. Conjugated macrocycles: concepts and applications[J]. *Angewandte*

- Chemie International Edition, 2011, 50(45): 10522
- [11] HASSAN Z, SPULING E, KNOLL D M, et al. Regioselective functionalization of [2,2]paracyclophanes: recent synthetic progress and perspectives[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(6): 2156
- [12] ROWLAND G J. The synthesis of enantiomerically pure [2,2]paracyclophane derivatives[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2008, 6(9): 1527
- [13] CRAM D J, ALLINGER N L. Macro Rings: XII. Stereochemical consequences of steric compression in the smallest paracyclophane[J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(23): 6289
- [14] DELCOURT M L, FELDER S, TURCAUD S, et al. Highly enantioselective asymmetric transfer hydrogenation: a practical and scalable method to efficiently access planar chiral [2,2]paracyclophanes[J]. Journal of Organic Chemistry, 2019, 84(9): 5369
- [15] GIBSON S E, KNIGHT J D. [2,2]Paracyclophane derivatives in asymmetric catalysis[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2003, 1(8): 1256
- [16] HASEGAWA M, KOBABAYAKAWA K, MATSUZAWA H, et al. Macrocyclic oligothiophene with stereogenic [2,2]paracyclophane scaffolds; chiroptical properties from pi-Transannular interactions[J]. Chemistry: A European Journal, 2017, 23(14): 3267
- [17] WEILAND K J, MUNCH N, GSCHWIND W, et al. A chiral macrocyclic oligothiophene with broken conjugation - rapid racemization through internal rotation [J]. Helvetica Chimica Acta, 2019, 102(1): e1800205
- [18] WEILAND K J, BRANDL T, ATZ K, et al. Mechanical Stabilization of helical chirality in a macrocyclic oligothiophene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(5): 2104
- [19] BOYDSTON A J, BONDARENKO L, DIX I, et al. [2,2]Paracyclophane/Dehydrobenzoannulene hybrids; transannular delocalization in open-circuited conjugated macrocycles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(16): 2986
- [20] HINRICHS H, BOYDSTON A J, JONES P G, et al. Phane properties of [2,2]paracyclophane/dehydrobenzoannulene Hybrids[J]. Chemistry: A European Journal, 2006, 12(27): 7103
- [21] WU Y Y, ZHUANG G L, CUI S S, et al. Through-space π -delocalization in a conjugated macrocycle consisting of [2,2]paracyclophane[J]. Chemical Communications, 2019, 55(97): 14617
- [22] MORISAKI Y, GON M, SASAMORI T, et al. Planar chiral tetrasubstituted [2,2]paracyclophane: optical resolution and functionalization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(9): 3350
- [23] MORISAKI Y, HIFUMI R, LIN L, et al. Through-space conjugated polymers consisting of planar chiral pseudo-ortho-linked [2,2]paracyclophane[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(10): 2727
- [24] GON M, MOISAKI Y, CHUJO Y. Optically active cyclic compounds based on planar chiral [2,2]paracyclophane: extension of the conjugated systems and chiroptical properties[J]. Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices, 2015, 3(3): 521
- [25] GON M, KOZUKA H, MORISAKI Y, et al. Optically active cyclic compounds based on planar chiral [2,2]paracyclophane with naphthalene units[J]. Asian Journal of Organic Chemistry, 2016, 5(3): 353
- [26] 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]. Chemistry, A European Journal, 2021, 27(65): 16225
- [27] HE J, YU M, PANG M, et al. Nanosized carbon macrocycles based on a planar chiral pseudo meta-[2,2]paracyclophane[J]. Chemistry, A European Journal, 2022, 28(13): e20210383

Conjugated macrocycles on planar chiral [2,2]paracyclophane

HE Jing FAN Yanqing LIAN Zhe WANG Ying JIANG Hua

(College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract [2,2]Paracyclophane ([2,2]PCP) with unique three dimensional rigid structure and planar chirality has wide applications in material science. As an ideal building block to construct conjugated macrocycles, [2,2]PCP could introduce intriguing properties for macrocycles including chirality and topological structure. Recent progress on macrocycles based on [2,2]PCP scaffold are summarized in this review. Featured properties and planar chirality of [2,2]PCP are discussed. Conjugated macrocycles based on [2,2]PCP are classified into two types of helical oligothiophenes macrocycles and conjugated carbon macrocycles. Some of the macrocycles show bright circularly polarized luminescence with large glum values.

Keywords [2,2]paracyclophane; planar chirality; conjugated macrocycles

【责任编辑:刘先勤】