

素馨烯及杂化素馨烯的合成

李雪峰, 杨鹏, 王文博

(西南民族大学化学与环境学院, 四川成都 610041)

摘要:相较于平面共轭稠环芳烃,“碗状”分子具有独特的几何结构与光电性质,广泛应用于有机功能材料的合成与开发中.利用主族元素固有的性质差异,将杂原子嵌入到“碗状”分子的 π 共轭骨架中,是有效调控该类型功能分子理化性质的手段之一.围绕“碗状”分子的代表性化合物——素馨烯的合成研究进展,重点综述了主族元素掺杂的素馨烯的构建策略.

关键词:碗状分子;素馨烯;杂化素馨烯

中图分类号:O621.3

文献标志码:A

文章编号:2095-4271(2025)02-0140-13

Synthesis of sumanene and hetero-sumanene

LI Xuefeng, YANG Peng, WANG Wenbo

(School of Chemistry and Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: Buckybowls display unique structural and optoelectronic features as compared to planar polycyclic aromatic hydrocarbons, and they are key building blocks for organic functional materials. Heteroatom incorporation to π -framework is an efficient route to modify its inherent properties, because the structure and properties of the resultant hetero-buckybowls are greatly influenced by the heteroatoms' nature. In this review, we will introduce the advances in synthetic strategies toward sumanene frameworks, especially focusing on doped sumanene with heteroatoms.

Keywords: buckybowls; sumanene; hetero-sumanene

通信、计算和存储作为信息时代的三大基石,主要依靠以无机半导体材料为基础的微电子器件.无法回避的是无机微电子器件的生产面临原材料稀缺、能耗高、“三废”污染严重等诸多困境^[1].这些客观挑战孵化了有机电子学这一新兴学科,并加速了其在器件领域的发展.随着 Kallmann 和 Pope 对有机材料半导体性能的创新性发现^[2],适用于多样化应用需求的有机光电分子受到科研工作者的广泛研究.因此,利用有机分子结构的可修饰特性,实现分子特定理化性能的调控,开发出系列具有不同导向应用的功能材料,无论对合成化学还是材料科学的发展均具有重要的现实意义.

共轭稠环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)作为有机功能材料中重要的一类砌块单元,其分子内常形成多中心多电子大 π 键,且 π 电子高度离域,具有较高的极化率.因共轭体系较大,分子之间存在较强的 π - π 相互作用力,使得共轭稠环芳烃常具有优异的光电性能.近几十年来,PAHs广泛应用于制造各种有机电子器件,例如:有机发光二极管(OLED)^[3],有机场效应晶体管(OFET)^[4-5],有机光伏器件(OPV)^[6-8]以及自旋电子器件^[9-10]等.

相较于传统研究多数集中于经典的平面共轭稠环芳烃,拥有曲面构型的共轭稠环芳烃常展示出独特

收稿日期:2025-01-26

作者简介:李雪峰(1979-),男,教授,研究方向:不对称合成与催化.E-mail:lixuefeng@swun.edu.cn

通信作者:王文博(1990-),男,讲师,研究方向:新型杂环合成及功能化应用.E-mail:wangwb@swun.edu.cn

基金项目:西南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(ZYN2023028)

的物理及化学特性,近年逐渐备受材料及合成化学研究者的瞩目^[11-16].通过对曲面稠环芳烃的研究,不仅拓展了人们对分子新颖的拓扑结构及电子结构的认识,也为开发新型有机功能材料奠定了一定的理论基础.富勒烯作为众多非平面共轭分子中代表性的“明星分子”,因其具有缺电子的球形外表面,使富勒烯作为优异的电子受体广泛应用于有机功能材料领域^[17-18].伴随对非平面共轭的深入研究,科研人员迫切希望将封闭的 3D 球面剖开以形成开放曲面,进而更为深度地研究开放曲面下共轭分子的功能特点.基于上述构思,人们合成了一系列具有开放曲面的共轭稠环芳烃,在这类分子中“碗状”分子日渐受到研究人员的关注.从电子结构角度分析,由于分子整体呈曲面构型,导致 π 轨道发生弯曲,单双键部分定域化,芳香性明显削弱.此外,“碗状”分子的凹凸两面电子云密度分布不均,造就了其独特的理化特性.尽管“碗状”分子种类丰富多样,然而众多“碗状”分子是基于心环烯(Corannulene)和素馨烯(Sumanene)两个基本单元衍生而来(图 1).心环烯与素馨烯呈现“碗状”构型,分子内部存在很大的成环张力,使得二者的化学合成充满了极大难度与挑战,纵观其历经数十年的合成史便可见一斑.虽然当前“碗状”分子在合成化学与材料化学领域已取得了长足的发展与进步,但探索并发明更加高效实用的合成方法,设计并开发材料性能更优异的“碗状”分子到目前为止仍具有重大的理论和现实意义.

1985 年,心环烯作为富勒烯分子最基本的结构单元之一,被研究人员率先发现.在化学结构上,心环

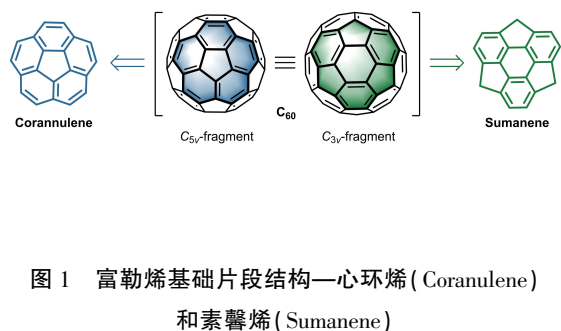


图 1 富勒烯基础片段结构—心环烯(Corannulene)和素馨烯(Sumanene)

Fig. 1 Fullerene fragment structure
— Corannulene and Sumanene

烯是外围五个苯环围绕中心环戊烷边缘互相稠合得到的一种“碗状”分子,具有 C_{5v} 对称性,“碗深度”为 0.87 \AA ^[19].1966 年,Barth 和 Lawton 首次通过化学合成的方式,以小于 1% 的总收率获得心环烯化合物^[20-21].令人遗憾的是,长达 17 步的化学合成路线,极低的总收率极大地限制了此方法在心环烯合成中的广泛应用.

进入到 20 世纪 90 年代后,Scott, Siegel 和 Rabideau 等研究小组相继开发了一系列新颖的合成策略,并将其用于心环烯化合物的大规模合成,使心环烯化学实现了突破性发展(图 2).Scott 小组利用闪式真空热裂解法(FVP)为关键技术,以蒽蒹衍生物 1 或 2 为原料,在近 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度下,成功合成了心环烯分子^[22-23].虽然通过 FVP 技术可以得到多种“碗状”化合物,然而苛刻的技术条件,毫克规模的合成量,极大阻碍了 FVP 在合成化学中的广泛应用,也直接催生了开发非热裂解技术合成“碗状”分子.随后, Rabideau^[24] 和 Siegel^[25] 研究小组几乎同时报道利用溶液相合成法,以 1,6,7,10-四(二溴甲基)蒽蒹 3 为起点,分别以 75% 和 80% 的收率获得了目标分子心环烯.随后,上述课题组又分别实现了心环烯的克规模级别及千克规模级别合成,为心环烯在材料化学领域的发展提供了有力的物质保障^[26-27].

在心环烯化学得到重大发展后,化学家又将目标聚焦于素馨烯分子的研究工作中.这一转向促使在“碗状”分子领域,素馨烯化学日益成为关注焦点,在过去三十年间积累了丰硕的研究成果.本综述主要系统地介绍素馨烯合成化学领域所取得的成就,特别是杂化素馨烯的合成研究进展.

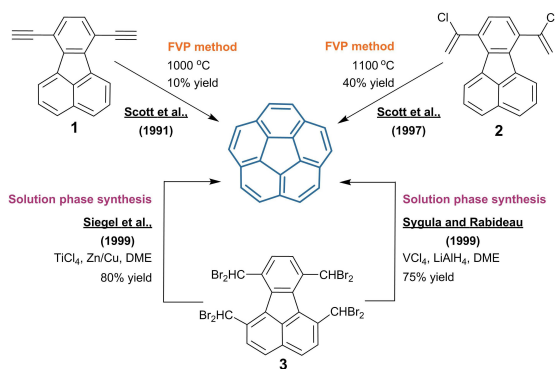


图 2 FVP 辅助或溶液相合成心环烯

Fig. 2 Synthesis of Corannulene through FVP
or in the solution phase

1 素馨烯化合物的合成研究

“素馨烯”的名称来源于单词“Suman”,意为“花朵”.作为富勒烯分子的另一种基本结构单元,素馨烯可以看作是外围三个苯环与三个环戊烷交替围绕中心环己烷边缘稠合而成的一种“碗状”分子.具有 C_{3v} 对称性以及深于心环烯的“碗深度”(0.87 Å),数值为 1.11 Å.因此,素馨烯具有更大的成环张力,在合成上更富有挑战性.受到利用 FVP 技术成功合成心环烯分子的启发,1993 年,Mehta 课题组以 1,5,9-三溴甲基三苯 4 为底物,尝试借助 FVP 技术合成素馨烯分子(图 3)^[28].遗憾的是该小组没有得到预想产物,究其原因可能是因为素馨烯分子内亚甲基 sp^3 碳原子无法耐受 FVP 苛刻的反应条件.之后,众多研究组投入到素馨烯的合成工作中,尝试选择平面的芳香族化合物为底物来构建素馨烯分子,但结果均以失败而告终^[29].事实表明,选择以平面构型的芳香族分子为起点似乎无法构建素馨烯骨架.

基于前人失败的经验,Sakurai, Daiko 和 Hirao 独辟蹊径地设想利用串联的开环-闭环策略来合成素馨

烯化合物.2003 年,Sakurai 及其合作者首次通过化学全合成手段,历经四步反应成功构建了素馨烯骨架(图 4)^[30-31].该方法选择降冰片二烯 5 为底物,经转金属-偶联环化两步反应,分别以 12% 及 36% 的收率获得了 *syn* 及 *anti* 构型的苯并三降冰片烯 6.经过渡金属催化,巧妙地利用 *syn*-6 与乙烯参与的开环-闭环复分解反应构建出氢化素馨烯骨架 7.在此过程中, *anti*-6 异构体并不发生反应.最后 7 经芳构化反应得到素馨烯化合物.依据同样的策略,该小组后续又实现了手性 C_3 -对称三取代素馨烯 8 的合成^[32-33].素馨烯的“碗深度”为 1.11 Å^[31],翻转能为 20.3 kcal mol⁻¹,晶体内沿曲面堆积的方向上电子迁移率可达 0.75 cm² V⁻¹ s⁻¹.

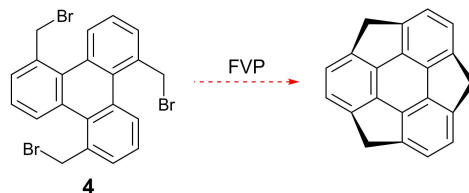


图 3 尝试通过 FVP 技术构建素馨烯化合物

Fig. 3 An attempt to afford sumanenes through FVP

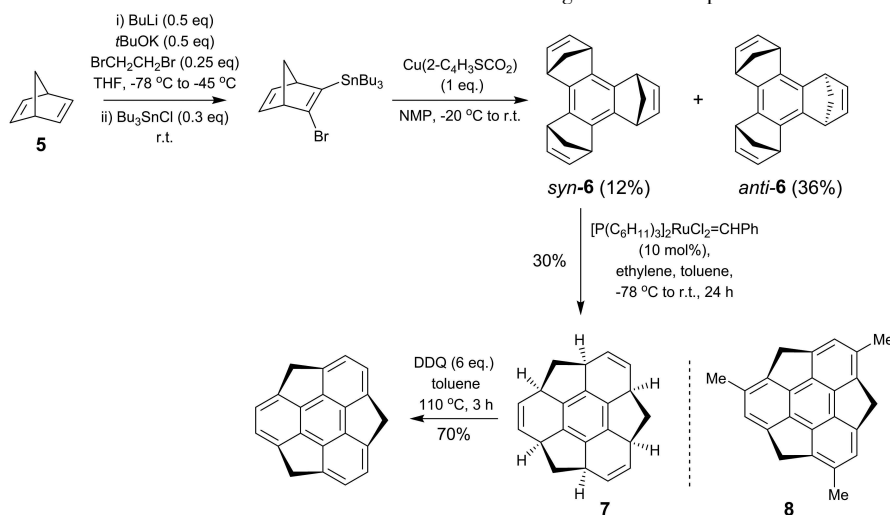


图 4 素馨烯的全合成

Fig. 4 Total synthesis of sumanene

2 杂化素馨烯化合物的合成研究

为了获得光电性能更为优异的分子,材料学家通过调控共轭稠环芳烃(PAHs)的电子结构及组装特征来改变分子的理化特性,常用手段包括:1)在 PAHs 的 π 骨架中引入杂原子来调节分子的电子能级与堆积方式;2)改变 PAHs 分子的尺寸、形状、外围结构等

几何特性来调节分子内在电子云分布与堆积方式.上述方法可以有效调控 PAHs 的物理及化学性质,这也是材料分子顶层设计的常用策略.

为了深度挖掘素馨烯化合物在有机功能材料中的价值,在成功合成素馨烯分子后,众多研究小组相继又投入到对素馨烯功能化修饰的研究工作中.最能

调控素馨烯理化性质的方法是利用分子工程手段,通过向素馨烯的共轭骨架中掺杂主族元素进而调控其功能特性,这也是最具挑战性的工作.主族元素对素馨烯分子的杂化有两种方式:第一,杂原子替换素馨

烯外围苯型单元内的 sp^2 碳原子;第二,杂原子替换素馨烯外围环戊烷单元内的 sp^3 碳原子.本文按照主族元素的族序数依次介绍若干代表性化合物,特别阐明功能化修饰后带来的理化性质显著变化的成果(图 5).

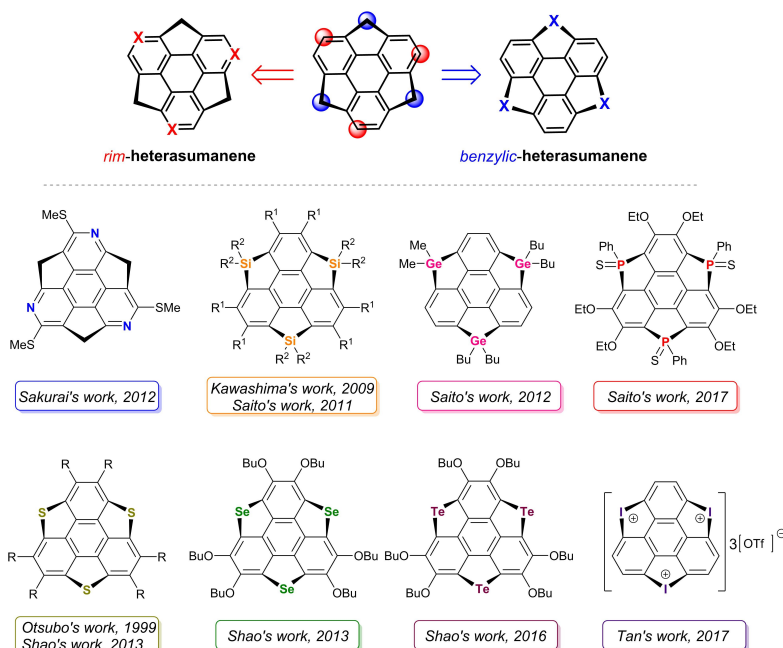


图 5 素馨烯到杂化素馨烯的转变

Fig. 5 The derivatization of heterosumanenes from sumanenes

目前,主族元素对素馨烯外围苯环中碳元素杂化的事例仅有氮元素掺杂的素馨烯.2012年,Sakurai及其合作者实现了用吡啶单元替代素馨烯外围三个苯环的氮杂素馨烯的构建(图6)^[34].类似于素馨烯的全合成路线,该小组选择光学纯环己烯内酰胺衍生物 9 为起始底物,经三分子间的偶联反应得到苯并三环己内酰胺 10.10 通过水解及缩合过程得到内酰胺 11.需

要说明的是 11 无法直接经芳构化过程得到氮杂素馨烯化合物,而是经微波辅助的硫化、去质子化、硫甲基化及芳构化四步反应才最终得到氮杂素馨烯化合物 12.12 的“碗翻转”能为 $42.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$,可以呈现出稳定的手性.最近,该小组又实现了无取代基及芳基取代的氮杂素馨烯分子的合成工作^[35-36].

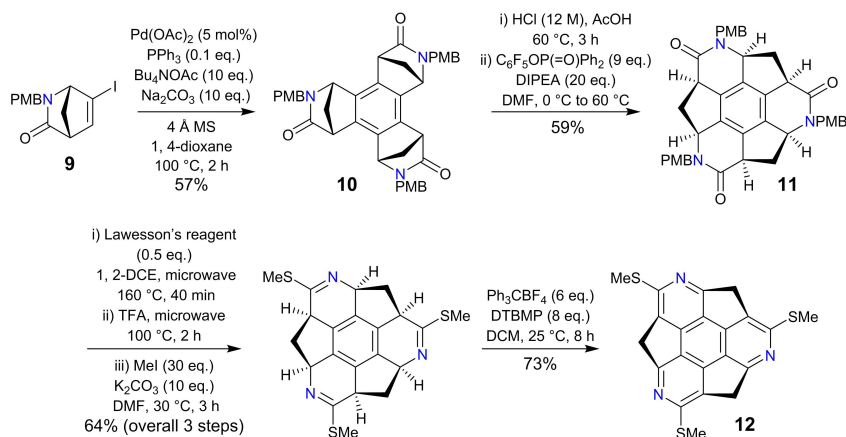


图 6 氮杂素馨烯 12 的合成路线

Fig. 6 Synthesis of rim-triazasumanene 12

利用五元杂环替代素馨烯外围的环戊二烯单元是另一种对素馨烯分子构型及理化性质做出有效调控的方式.目前,已获得的大多数杂化素馨烯均为此类,具体思路是用主族元素取代素馨烯五元环内的亚甲基.从热力学角度分析,以平面的三苯基为起点,合成曲面的杂化素馨烯,在转化过程中分子从平面变为曲面需要克服巨大的成环张力能,无疑对合成化学家而言是一种巨大的挑战^[37-39].

第四主族元素中,硅及锗元素杂化的素馨烯已经

被成功合成.2009年,Kawashima 课题组通过分子内 sila-Friedel-Crafts 反应为关键步骤得到了硅元素掺杂的素馨烯分子(图 7)^[40].此方法选择廉价的三苯基衍生物 HBT 为原料,经溴代反应得到 13/14 的混合产物;混合物经两次硅氢化/分子内 sila-Friedel-Crafts 反应后生成硅杂素馨烯 15.15 呈平面构型,其具有独特的光物理特性,在溶液态($\lambda_{\max} = 427 \text{ nm}$)及固态($\lambda_{\max} = 447 \text{ nm}$)时,展现出强蓝色荧光发射现象.

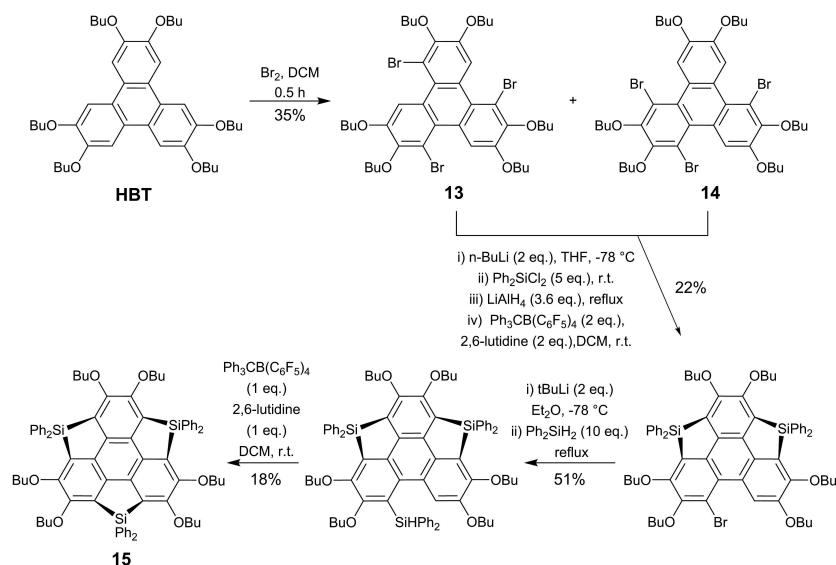


图 7 sila-Friedel-Craft 反应合成硅杂素馨烯 15

Fig. 7 Synthesis of trisilasumanene 15 via sila-Friedel-Crafts reaction

Saito 研究小组采用不同的合成策略,同样构建了硅杂素馨烯化合物(图 8)^[41].研究人员以三苯基为原料,二氯二甲基硅烷作为硅源,通过逐步环化方式以 3% 的总收率得到了硅杂素馨烯 16.按照同样的方法,随后该小组成员又成功获得了锗杂素馨烯 17.遗憾的是,锡杂素馨烯 18 却无法通过此方法合成^[42].失败的

原因是环化过程中,构建的碳-锡键会在后续的成环反应中发生断裂,导致无法获得三锡杂素馨烯 18.2017年,谭启涛课题组利用过渡金属催化的分子内 Si-H/Ge-H 的脱氢环化偶联反应为关键步骤,同样实现了硅元素和及锗元素杂化的素馨烯化合物的高效合成^[43].

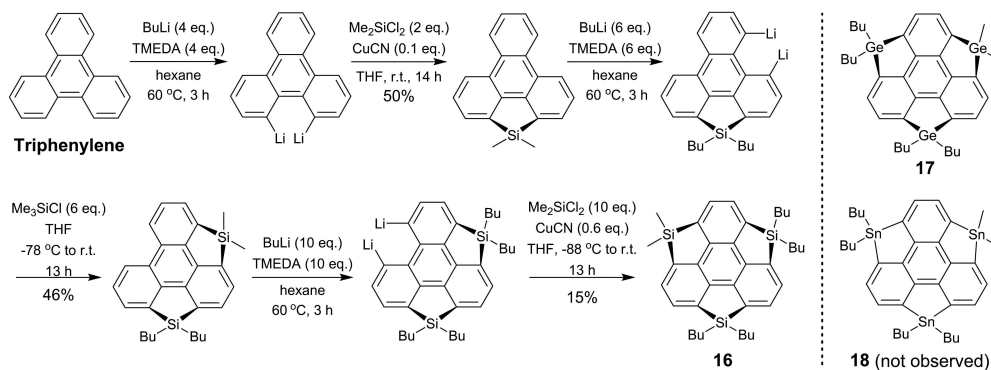


图 8 合成硅杂素馨烯 16

Fig. 8 Synthesis of trisilasumanene 16

第五主族元素中,仅有磷元素杂化的素馨烯被成功获得.2017年,Furukawa等人利用“一锅法”合成了含有磷硫双键的磷(V)杂素馨烯化合物(图9)^[44].研究人员同样选择平面的三亚苯衍生物 HET 为原料,苯基二氯化磷和单质硫分别作为磷源与硫源,经“一

锅法”三步反应获得了 *syn* 与 *anti* 构型磷(V)元素掺杂的素馨烯混合物 19. *syn*-19 分子呈“碗状”构型(碗深度:0.45 Å),而 *anti*-19 却为平面共轭分子.近期,该小组又将 *anti*-19 还原为磷(III)杂素馨烯 20,还原产物同样为 *syn* 与 *anti* 构型的混合物(图10)^[45].

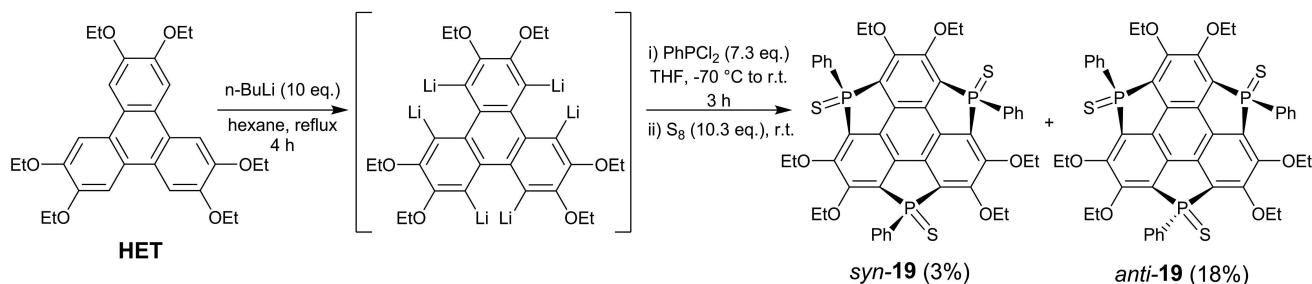


图 9 磷(V)杂素馨烯 19 的合成路线

Fig. 9 Synthesis of triphosphasumanene trisulfide 19

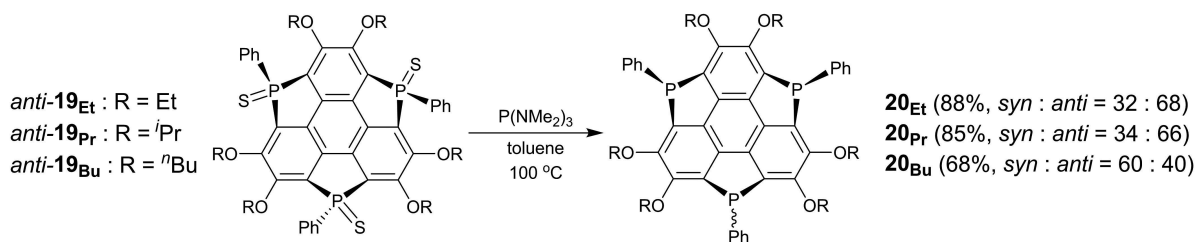


图 10 磷(V)杂素馨烯 19 的还原

Fig. 10 Chemical reduction of triphosphasumanene trisulfide 19

第六主族元素中,硫、硒和碲元素掺杂的素馨烯均已成功获得,该系列化合物统称为硫族元素杂化素馨烯(TCSs).相较于素馨烯,TCSs 实现了分子内非芳香性的五元环向芳香性杂环的转变,有效拓展了整个曲面分子的 π 共轭结构.从元素角度来说,硫族元素拥有多变的化合价态,有利于精准的化学修饰,从而达到精细调控分子光电性能的目标.此外,固态形式中,硫族原子可以形成多样的分子间作用而有利于载流子的传输,为进一步发掘新型有机光电器件奠定了理论基础.因此,TCSs 受到了研究人员的广泛关注.

从分子结构上分析,TCSs 可以分解为苯并三噻/硒/碲吩和三亚苯两种结构单元.因此,合成化学家提出两种策略来构筑 TCSs:1) 选择苯并三噻/硒/碲吩为起点合成目标分子;2) 选择三亚苯为起点构筑目标化合物.1999年,Otsubo 课题组等人选择第一种方式,以苯并三噻吩为起始原料,在 FVP 技术的辅助下,经四步反应以 6% 的总收率得到了硫元素杂化素馨烯 21(图11)^[46].研究表明,21 呈“碗状”构型(碗深度:0.65 Å),在晶体结构中以“凹凸面”交替排列方式堆

积.尽管硫杂素馨烯的成功合成是素馨烯化学的巨大成就,然而 FVP 技术的使用,极低的总收率和毫克级别的合成规模直接限制了硫杂素馨烯的大量合成与后续深入研究.

基于上述策略的局限性,合成化学家将目光集中到硫杂素馨烯的另一种构建方法.从成本角度分析,作为起始原料,显然三亚苯比苯并三噻吩更为廉价易得.但理论研究显示,以三亚苯为原料开始构筑硫杂素馨烯是热力学不利的.Klemm 及其合作者曾尝试选择三亚苯为原料构建硫杂素馨烯,最终以失败告终,他们仅获得了痕量含有单噻吩及双噻吩结构的硫杂素馨烯^[47-48].前人失败的经验表明,同时在三亚苯“湾位”构筑三个噻吩环结构似乎是不现实的.

面对挑战,2014年,邵向锋课题组报道了利用成环-缩环反应,以三亚苯衍生物为原料,在非热解条件下成功合成了硫杂素馨烯 22(图12)^[49].成环反应阶段,在强碱作用下,三亚苯衍生物 HBT 的三个“湾位”分别构建了两个二噻英环及一个噻吩环,生成了五硫杂芳烃 25;随后的缩环反应中,在纳米铜粉作用下,25

的二噻英片段发生固相脱硫缩环生成硫杂素馨烯 22. 而缩环过程中的副产物四硫杂芳烃 26 同样可以转变为 22. 依据同样的策略, 该小组又分别首次获得了硒杂素馨烯 23 和碲杂素馨烯 24^[50]. 随后, 谭启涛等人

利用过渡金属催化的分子内脱氢环化反应, 通过两步反应同样构建了硫杂素馨烯 21. 然而, 极低的收率 (2%) 和当量催化剂的使用限制了该方法的应用^[51].

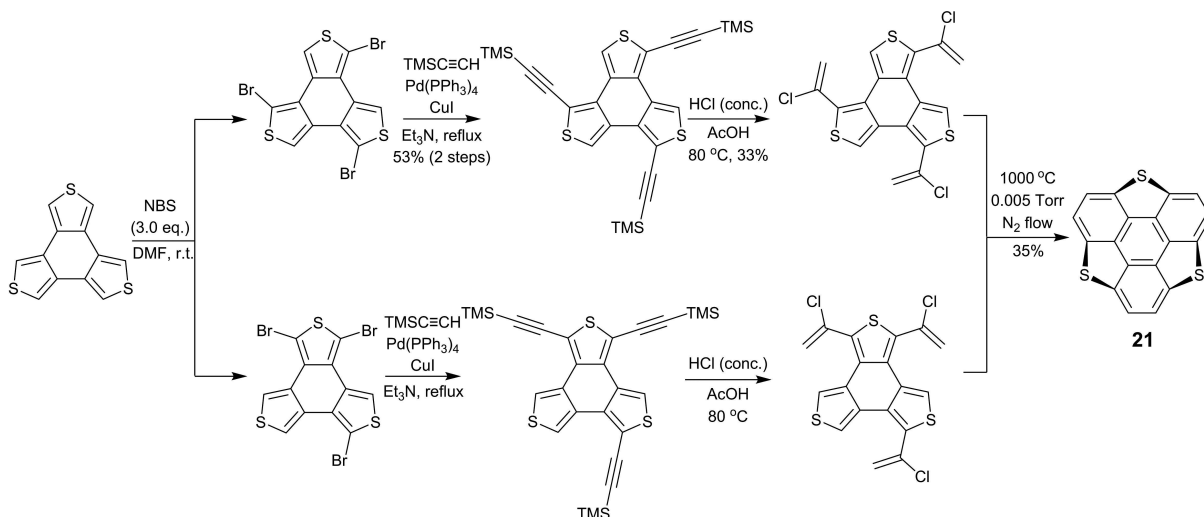


图 11 利用 FVP 技术合成硫杂素馨烯 21

Fig. 11 Synthesis of pristine trithiasumanene 21 via FVP

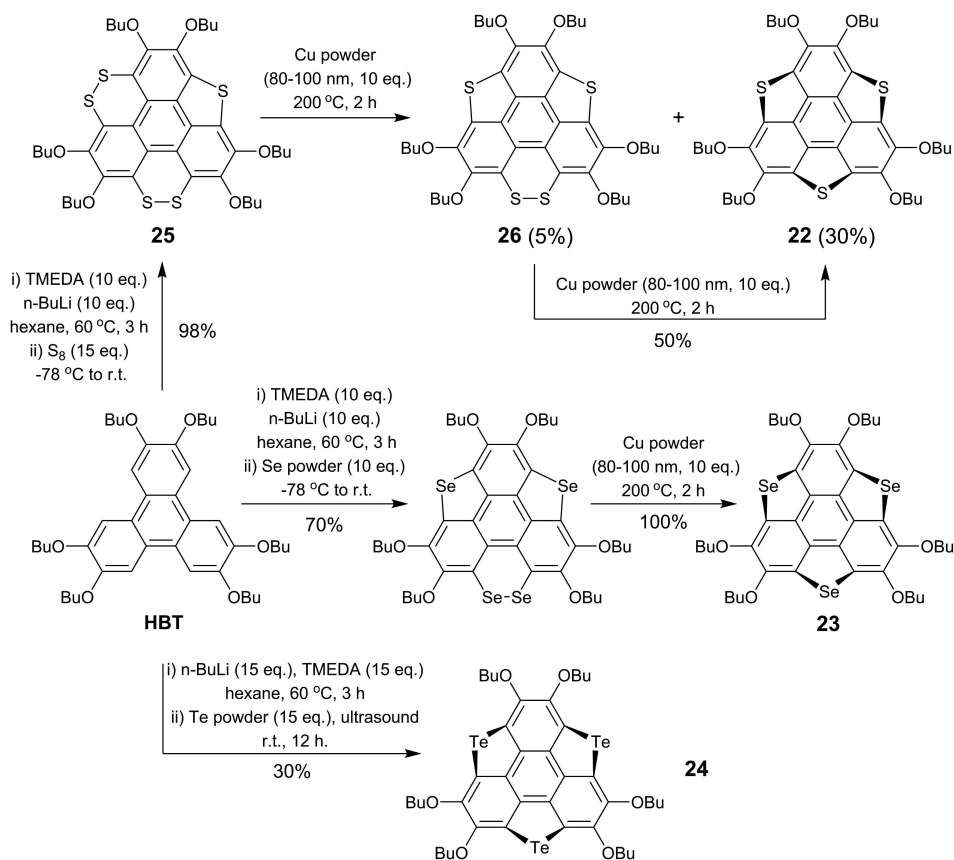


图 12 硫族元素杂化素馨烯 22~24 的非热裂解合成

Fig. 12 Non-pyrolytic synthesis of TCSs 22~24

第七主族元素中,仅有碘元素杂化的素馨烯被合成报道.2017年,谭启涛及其合作者实现了碘杂素馨烯分子的构建,这也是首例卤素杂化素馨烯的合成(图13)^[52].该方法以碘代三亚苯衍生物27为原料,在氧化剂及酸的作用下,合成了碘杂素馨烯三氟甲磺酸盐28.28是一种有机高价碘化合物,在后续工作中,研究人员以28为合成子分别成功制备了硫,硒,碲及硅杂素馨烯21,31,32及33(图14).其中,32表现出固态室温磷光现象.

为了深入了解杂化素馨烯分子的构效关系,赋予该类型化合物更为新颖的功能特性,合成工作者尝试构建具有不同主族元素混合杂化的素馨烯.2010年,Saito小组报道了利用“逐步成环”策略,合成了一系列“湾位”同时具有硫元素及碳族元素的混合杂化素馨烯34~38(图15)^[53-54].近期,邵向锋课题组构建了一类同时具有磷元素及硫族元素的混合杂化素馨烯39~41(图16)^[55-56].相较于传统的硫族元素杂化素馨烯,该类型分子的化学结构及电子特性发生显著改变.39a作为一种灵敏的荧光探针可用于Ag⁺的检验,其检测限明显优于世界卫生组织饮用水的标准.39b

可作为一种膦配体与Pd²⁺形成配合物,该配合物可以催化氯代芳烃和芳基硼酸发生Suzuki-Miyaura反应.

最近,邵向锋研究小组合成了一类同时具有氮元素及硫族元素的混合杂化素馨烯42~44(图17)^[57].该小组选择三亚苯衍生物HBT为原料,经碘化反应得到二碘代HBT衍生物46,46经Buchwald-Hartwig胺化反应生成含有一个吡咯环单元的氮杂芳烃45;最后,45经硫、硒或碲元素掺杂可以分别得到同时含有氮元素及不同种类硫族元素的混合杂化素馨烯42~44.晶体学研究表明,化合物42~44的“碗深度”逐渐变浅,分别为0.95 Å,0.72 Å和0.21 Å.这是首次成功获得氮元素掺杂在“湾位”的杂化素馨烯分子.

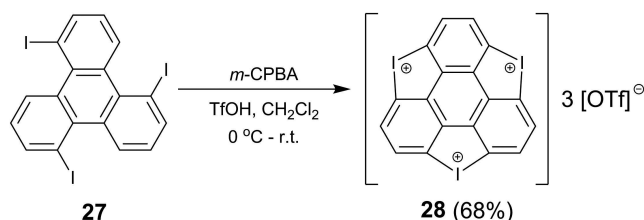


图 13 构建碘杂素馨烯盐 28

Fig. 13 Synthesis of triiodosumanene 28

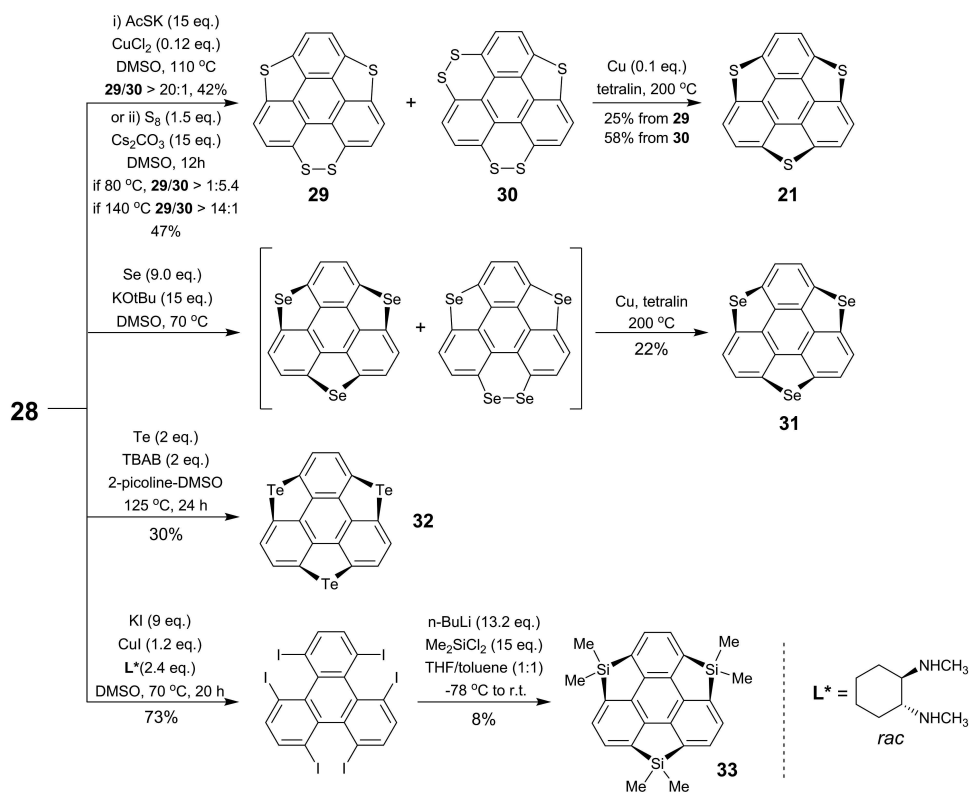


图 14 利用碘杂素馨烯 28 构建各种杂化素馨烯

Fig. 14 Transformation of 28 into various hetero-sumanenes

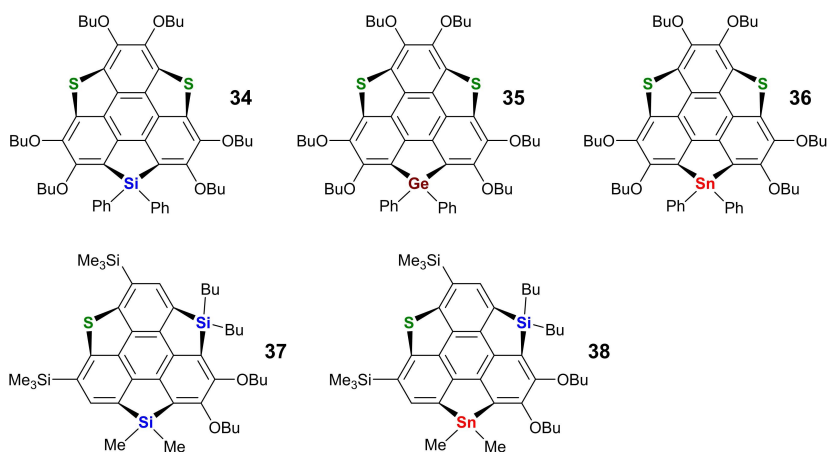


图 15 硫元素与碳族元素混合杂化的素馨烯

Fig. 15 Heterasumanenes co-doped with sulfur and carbon group elements

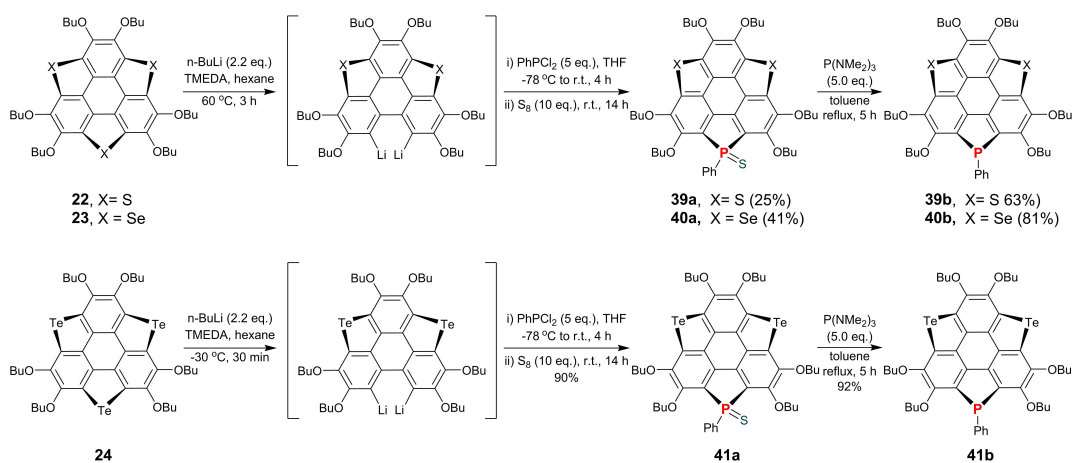


图 16 合成杂化素馨烯 39~41

Fig. 16 Synthesis of heterasumanenes 39~41

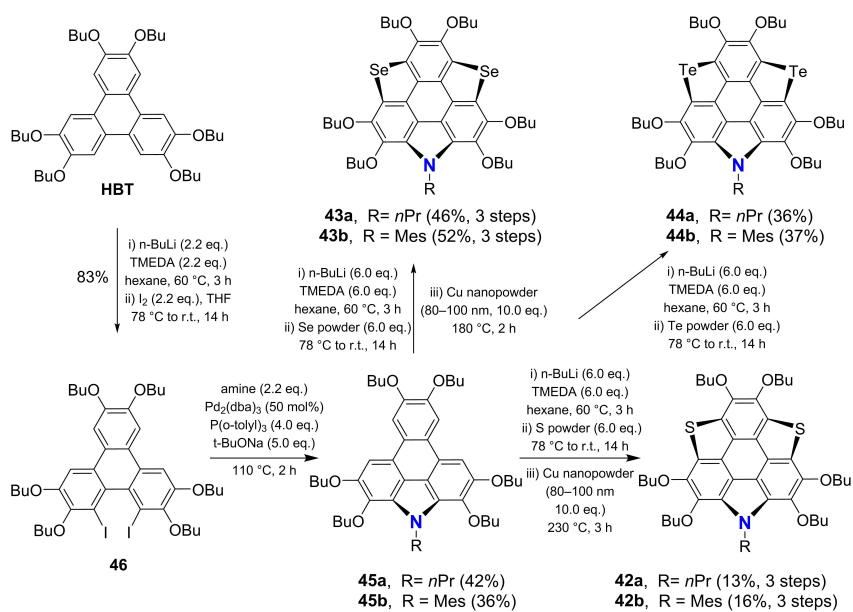


图 17 合成杂化素馨烯 42~44

Fig. 17 Synthesis of heterasumanenes 42~44

除已介绍获得的常规杂化素馨烯外,2018年,Fu-rukawa 及其合作者首次合成了具有螺环结构的杂化素馨烯(图 18)^[54].该小组以二硫杂芳烃 47 为合成起点,构建了同时具有硫元素和碳族元素的杂化素馨烯

48~50.研究显示,48~50 中两个共轭框架几乎呈相互垂直的状态,在氧化态下,这两个 π 平面具有电子传输特性.

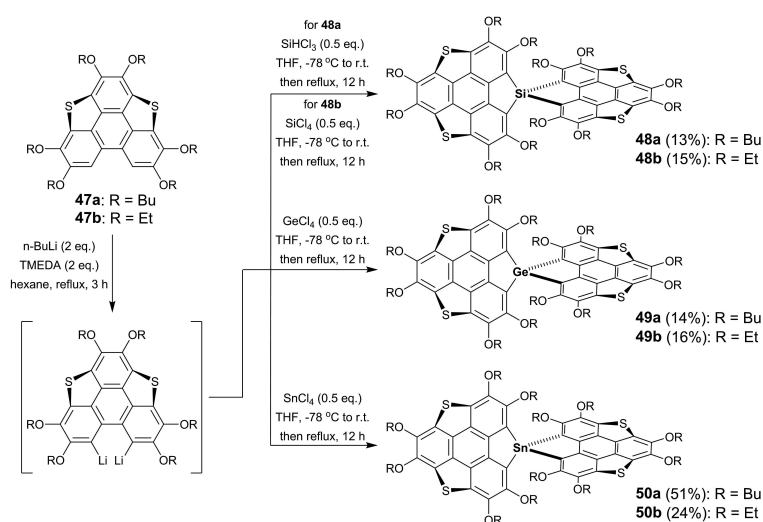


图 18 合成具有螺环结构的杂化素馨烯 48~50

Fig. 18 Synthesis of spiro-type heterasumanenes 48~50

最近,邵向锋课题组又合成了一系列碳元素及硫族元素共同杂化的素馨烯(图 19)以及具有季碳中心及螺环结构的杂化素馨烯(图 20)^[58].首先,研究人员利用已开发的成环-缩环反应为关键步骤,选择 HBT 为原料,经中间产物 51 及 52,最终成功构建了碳元素及硫族元素共同杂化的素馨烯 53~55;随后,该小组成员同样以平面的 HBT 为起点,经多步合成得到具有季碳中心的螺环化合物 56.56 分别与不同的硫族

元素单质经多步转化,最终得到了具有季碳中心及螺环结构的杂化素馨烯 57~59.晶体数据显示,相较于单个“分子碗”53,具有螺环结构的分子 57,其两侧硫杂素馨烯片段的“碗深度”显著加深(约 0.82 Å).在 58 的自由基阳离子形式下,由于 Jahn-Teller 效应,分子两侧杂化素馨烯单元的“碗深度”具有明显差异.上述结果表明,57~59 的螺环结构对分子的几何构型和电子结构产生显著影响.

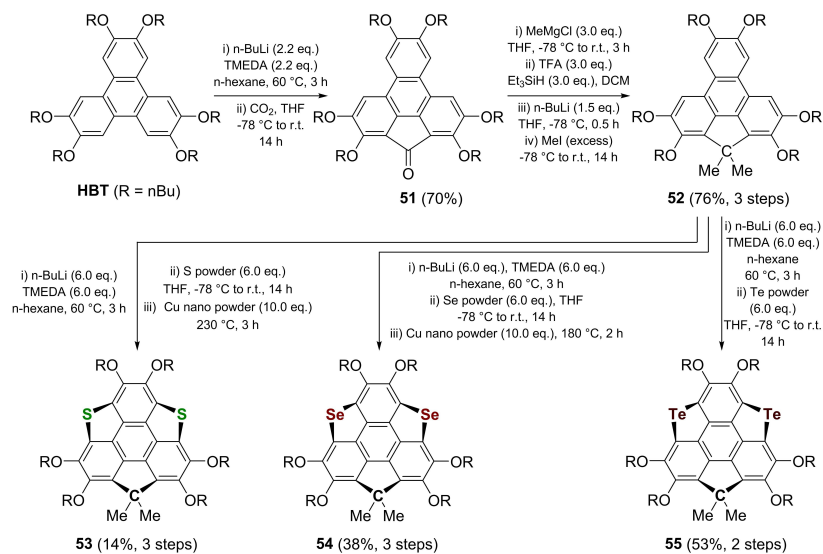


图 19 合成杂化素馨烯 53~55

Fig. 19 Synthesis of heterasumanenes 53~55

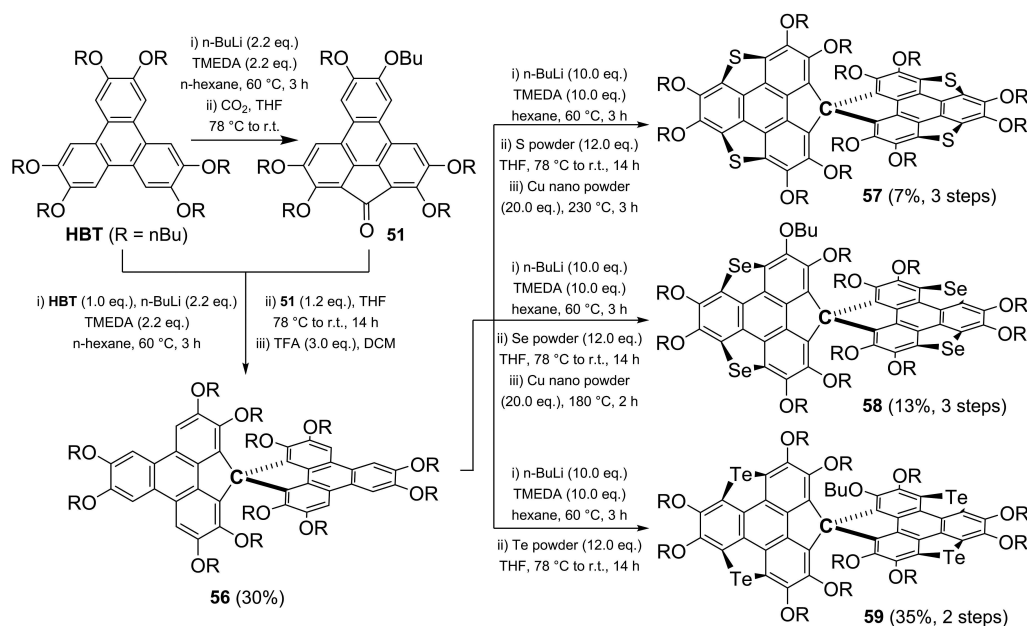


图 20 螺环结构的杂化素馨烯 57~59 的合成

Fig. 20 Synthesis of spiro-type heterasumanenes 57~59

3 结果与展望

正如前述所言,曲面共轭分子由于其独特的几何构型与新颖的理化性质备受研究者的关注,广泛应用于有机电子器件领域.近年来,对曲面共轭分子中的“明星分子”-素馨烯的深入研究更是推动了合成化学,材料科学乃至有机电子学领域的前沿探索.为了有效调控“碗状”分子的性能,基于新颖高效合成策略的不断开发,合成化学家利用“分子工程”手段,在素馨烯骨架结构中引入主族元素进行掺杂,已经相继获得了硅,锗,氮,磷,硫,硒,碲等元素掺杂的素馨烯化合物,并在此基础上探索了该类型化合物的构效关系.

尽管在素馨烯及其主族元素掺杂衍生物的合成方法与功能应用方面已取得了丰硕成果,如何更加深入地开发已有“碗状”分子独特的性能依旧是该领域的关键问题.此外,继续开发更为新颖的杂化“碗状”分子同样是素馨烯化学的源头增长点.我们相信随着对“碗状”分子认识的不断深化,将对有机电子学领域的长足发展产生积极影响.

参考文献

[1] KISHI T. Materials Outlook for Energy and Environment [M]. Japan: The National Institute of Materials Sciences, 2008.
[2] KALLMANN H, POPE M. Bulk conductivity in organic crystals [J]. Na-

ture, 1960, 186(4718): 31-33.

- [3] YU T C, LIU L L, XIE Z Q, et al. Progress in small-molecule luminescent materials for organic light-emitting diodes [J]. Science China Chemistry, 2015, 58(6): 907-915.
[4] ZHENG Y Q, WANG J Y, PEI J. One-dimensional (1D) micro/nanostructures of organic semiconductors for field-effect transistors [J]. Science China Chemistry, 2015, 58(6): 937-946.
[5] GAO X, ZHAO Z. High mobility organic semiconductors for field-effect transistors [J]. Science China Chemistry, 2015, 58: 947-968.
[6] CHENG P, LI G, ZHAN X W, et al. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors [J]. Nature Photonics, 2018, 12(3): 131-142.
[7] INGANÄS O. Organic photovoltaics over three decades [J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1800388.
[8] URIETA-MORA J, GARCÍA-BENITO I, MOLINA-ONTORIA A, et al. Hole transporting materials for perovskite solar cells: a chemical approach [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47: 8541-8571.
[9] SON Y W, COHEN M L, LOUIE S G. Half-metallic graphene nanoribbons [J]. Nature, 2006, 444(7117): 347-349.
[10] DEDIU V A, HUESO L E, BERGENTI I, et al. Spin routes in organic semiconductors [J]. Nature Materials, 2009, 8: 707-716.
[11] MÜLLER M, KÜBEL C, MÜLLEN K. Giant polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Chemistry - A European Journal, 1998, 4(11): 2099-2109.
[12] ANTHONY J E. The larger acenes: versatile organic semiconductors [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47: 452-483.
[13] FENG X, PISULA W, MÜLLEN K. Large polycyclic aromatic hydrocarbons: synthesis and discotic organization [J]. Pure and Applied Chemistry, 2009, 81: 2203-2224.

- [14] JIANG W, LI Y, WANG Z. Tailor-made rylene arrays for high performance n-channel semiconductors [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47:3135-3147.
- [15] STĘPIEŃ M, GOŃKA E, ŻYŁA M, et al. Heterocyclic nanographenes and other polycyclic heteroaromatic compounds: synthetic routes, properties, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117:3479-3716.
- [16] STĘPIEŃ M, MYŚLIWIEC D. Bowls, hoops, and saddles: synthetic approaches to curved aromatic molecules [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58:86-116.
- [17] HADDON R C, HEBARD A F, ROSSEINSKY M J, et al. Conducting films of C60 and C70 by alkali-metal doping [J]. *Nature*, 1991, 350(6316):320-322.
- [18] LI G, ZHU R, YANG Y. Polymer solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6:153-161.
- [19] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al. C60: Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, 318(6042):162-163.
- [20] BARTH W E, LAWTON R G. Dibenzo [ghi, mno] fluoranthene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, 88(2):380-381.
- [21] LAWTON R G, BARTH W E. Synthesis of corannulene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1971, 93:1730-1745.
- [22] SCOTT L T, HASHEMI M M, MEYER D T, et al. Corannulene. A convenient new synthesis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(18):7082-7084.
- [23] SCOTT L T, CHENG P, HASHEMI M M, et al. Corannulene. A three-step synthesis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119:10963-10968.
- [24] SYGULA A, RABIDEAU P W. Non-pyrolytic syntheses of buckybowls: corannulene, cyclopentacorannulene, and a semibuckminsterfullerene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(34):7800-7803.
- [25] SEIDERS T J, ELLIOTT E L, GRUBE G H, et al. Synthesis of corannulene and alkyl derivatives of corannulene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(34):7804-7813.
- [26] SYGULA A, RABIDEAU P W. A practical, large scale synthesis of the corannulene system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122:6323-6324.
- [27] BUTTERFIELD A M, GILOMEN B, SIEGEL J S. Kilogram-scale production of corannulene [J]. *Organic Process Research and Development*, 2012, 16:664-676.
- [28] MEHTA G, SHAHK S R, RAVIKUMARC K. Towards the design of tricyclopenta [def, jkl, pqr] triphenylene ('sumanene'): A 'bowl-shaped' hydrocarbon featuring a structural motif present in C60 (buckminsterfullerene) [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993(12):1006-1008.
- [29] GUPTA H K, LOCK P E, MCGLINCHEY M J. Metal complexes of trindane: possible precursors of sumanene [J]. *Organometallics*, 1997, 16(16):3628-3634.
- [30] SAKURAI H, DAIKO T, HIRAO T. A synthesis of sumanene, a fullerene fragment [J]. *Science*, 2003, 301(5641):1878.
- [31] SAKURAI H, DAIKO T, SAKANE H, et al. Structural elucidation of sumanene and generation of its benzylic anions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127:11580-11581.
- [32] HIGASHIBAYASHI S, SAKURAI H. Asymmetric synthesis of a chiral bucky bowl, trimethylsumanene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(27):8592-8593.
- [33] HIGASHIBAYASHI S, TSURUOKA R, SOUJANYA Y, et al. Trimethylsumanene: enantioselective synthesis, substituent effect on bowl structure, inversion energy, and electron conductivity [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2012, 85:450-467.
- [34] TAN Q T, HIGASHIBAYASHI S, KARANJIT S, et al. Enantioselective synthesis of a chiral nitrogen-doped bucky bowl [J]. *Nature Communications*, 2012, 3:891.
- [35] TAN Q T, KAEWMATI P, HIGASHIBAYASHI S, et al. Triaza-sumanene: An isoelectronic heteroanalogue of sumanene [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2018, 91(4):531-537.
- [36] Kaewmati P, Tan Q, Higashibayashi S, et al. Synthesis of triaryltriaza-sumanenes [J]. *Chemistry Letters*, 2016, 46:146-148.
- [37] PRIYAKUMAR U D, SASTRY G N. Theory provides a clue to accomplish the synthesis of sumanene, C21H12, the prototypical C3v-bucky bowl [J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42(7):1379-1381.
- [38] SASTRY G N, PRIYAKUMAR U D. Heterobuckybowls: a theoretical study on the structure, bowl-to-bowl inversion barrier, bond length alternation, structure-inversion barrier relationship, stability, and synthetic feasibility [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66:6523-6530.
- [39] SASTRY G N, PRIYAKUMAR U D. The role of heteroatom substitution in the rigidity and curvature of buckybowls. A theoretical study [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 2001:30-40.
- [40] FURUKAWA S, KOBAYASHI J, KAWASHIMA T. Development of a sila-Friedel-Crafts reaction and its application to the synthesis of dibenzosilole derivatives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(40):14192-14193.
- [41] TANIKAWA T, SAITO M, GUO J D, et al. Synthesis, structures and optical properties of trisilasumanene and its related compounds [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, 9(6):1731-1735.
- [42] TANIKAWA T, SAITO M, GUO J D, et al. Synthesis, structures, and optical properties of heterasumanenes containing group 14 elements and their related compounds [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2012, 2012(36):7135-7142.
- [43] ZHOU D D, GAO Y, LIU B X, et al. Synthesis of silicon and germanium-containing heterosumanenes via rhodium-catalyzed cyclodehydrogenation of silicon/germanium-hydrogen and carbon-hydrogen bonds [J]. *Organic Letters*, 2017, 19(17):4628-4631.
- [44] FURUKAWA S, SUDA Y, KOBAYASHI J, et al. Triphosphasumanene

- trisulfide; High out-of-plane anisotropy and Janus-type π -surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5787-5792.
- [45] SUDA Y, FURUKAWA S, SAITO M. Stereoselective thermal isomerization of triphosphasumanenes, utilized for stereocontrolled synthesis [J]. *Chemistry Letters*, 2020, 49(4): 419-422.
- [46] IMAMURA K, TAKIMIYA K, OTSUBO T, et al. Triphenyleno[1, 12-bcd; 4, 5-b'c'd'; 8, 9-b''c''d''] trithiophene; The first bowl-shaped heteroaromatic [J]. *Chemical Communications*, 1999(18): 1859-1860.
- [47] KLEMM L H, HALL E, COUSINS L, et al. The insertion and extrusion of heterosulfur bridges. XIV. Synthesis of nitrotriphenyleno[1, 12-bcd] thiophenes [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1987, 24(6): 1749-1755.
- [48] KLEMM L H, HALL E, COUSINS L, et al. The insertion and extrusion of heterosulfur bridges. XVI. Synthesis of triphenyleno[1, 12 - bcd; 4, 5 - b'c'd'] dithiophene [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1989, 26: 345-348.
- [49] LI X X, ZHU Y T, SHAO J F, et al. Non-pyrolytic, large-scale synthesis of trichalcogenasumanene: A two-step approach [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2014, 53(2): 535-538.
- [50] WANG S T, LI X X, HOU X Q, et al. Tritellurasumanene: Ultrasound assisted one-pot synthesis and extended valence adducts with bromine [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(100): 14486-14489.
- [51] ZHANG T, DENG G G, LI H J, et al. Cyclization of 2-biphenylthiols to dibenzothiophenes under PdCl₂/DMSO catalysis [J]. *Organic Letters*, 2018, 20(17): 5439-5443.
- [52] TAN Q T, ZHOU D D, ZHANG T, et al. Iodine-doped sumanene and its application for the synthesis of chalcogenasumanenes and silasumanenes [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(74): 10279-10282.
- [53] SAITO M, TANIKAWA T, TAJIMA T, et al. Synthesis and structures of heterasumanenes having different heteroatom functionalities [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(4): 672-675.
- [54] FURUKAWA S, HAYASHI K, YAMAGISHI K, et al. Synthesis and properties of spiro-type heterasumanenes containing group 14 elements as bridging atoms [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2(5): 929-934.
- [55] WANG S T, YAN C X, SHANG J H, et al. Doping sumanene with both chalcogens and phosphorus (V): One-step synthesis, coordination, and selective response toward Ag^I [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(12): 3819-3823.
- [56] FENG L, HUA X, SHANG J, et al. Synthesis, structures, and properties for P^{III}-doped hetero-buckybowls and their phosphonium salts [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2024, 30: e202402977.
- [57] SHANG J H, WANG R J, YUAN C S, et al. Monoazadichalcogenasumanenes: Synthesis, structures, and ring reconstruction *via* atom transfer under acidic conditions [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(22): e202117504.
- [58] SHANG J H, WANG Z H, SUN C L, et al. Spiro-buckybowls: Synthesis and selective transformations toward chiral and nonlinear optical polycycles [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2024, 63(47): e202414231.

(责任编辑:肖丽,殷锋,付强,张阳,和力新;英文编辑:周序林,郑玉才)