



基于六苯并蔻的螺旋纳米碳分子

朱燕鹏, 林朝俊, 赵超群, 王娇炳*

中山大学化学学院, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: wangjb5@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2024-05-30; 接受日期: 2024-07-02; 网络版发表日期: 2024-08-08

国家自然科学基金(编号: 22325111, 22201312, 91956118)和广东省基础学科卓越中心资助项目

摘要 纳米碳分子是一类在纳米尺度上具有原子级精确结构的共轭碳分子, 为研究碳基纳米物质的构性关系提供了理想的分子模型. 近年来, 研究人员通过螺烯与平面纳米碳分子六苯并蔻的融合, 创造出一系列新型螺旋纳米碳分子. 此类分子具有独特的理化性质与内禀手性特征, 在手性有机光电材料、超分子化学和生物成像等领域展现出广阔的应用前景, 引起了人们的广泛关注. 本文将概述本课题组在螺旋纳米碳分子的设计合成与性质调控方面的研究进展, 并对其未来的发展方向和研究挑战作出了展望.

关键词 纳米碳分子, 六苯并蔻, 螺旋手性, 构性关系

1 引言

借助其强大的成键能力, 碳元素在自然界中形成了多种多样的同素异形体, 例如 sp^3 杂化的金刚石和 sp^2 杂化的石墨. 其中, 完全由 sp^2 碳原子构成的新型碳基纳米材料, 如富勒烯^[1]、石墨烯^[2]和碳纳米管^[3]等, 具有独特的 π 电子结构和优异的光电磁以及力学性能, 在物理学、材料科学和纳米科学等前沿领域催生新的科技变革. 富勒烯和石墨烯的发现者也因此分别获得了诺贝尔物理学奖(1996年)和化学奖(2010年). 然而, 石墨烯和碳纳米管等通过物理手段制备的大部分纳米碳材料, 往往存在结构与组成复杂、难以分离纯化等问题. 与此相反, 纳米碳分子是一类在纳米尺度上具有原子级精确结构的共轭碳分子, 可以通过“自下而上”的有机合成进行精准构筑, 从而阐明构性关系, 实现性能调控, 因而引起研究者的广泛关注^[4,5]. 当前, 创制

结构新颖、性能独特的纳米碳分子, 已经成为合成化学的一个重要研究方向.

六苯并蔻(**HBC**)是一个多环芳烃, 由蔻与六个苯环稠合而成, 具有 D_{6h} 对称性. **HBC**的合成最早可追溯到1958年, Clar等^[6]以8*H*-苯并[*fg*]并四苯为前体, 在过量溴单质存在下加热至481℃, 获得稳定的淡黄色固体**HBC**. 但是, 由于该方法存在反应条件苛刻、后处理困难以及产率低等问题, **HBC**的化学衍生与功能应用长时间处于停滞状态. 直到1995年, Müllen等^[7]以炔烃衍生物**2**为前体, 通过 $Co_2(CO)_8$ 催化的炔烃环三聚反应, 结合 $Cu(CF_3SO_3)_2/AlCl_3$ 介导的脱氢环化反应(图1), 高效合成了烷基修饰的**HBC**, 开创了纳米石墨烯分子合成化学的先河.

作为最小的纳米石墨烯分子之一, **HBC**具有许多优异的光电性质和组装性能, 因此在有机光电材料、超分子化学和生物医学等领域得到广泛的应用^[8-10].

引用格式: Zhu Y, Lin C, Zhao C, Wang J. Helical molecular nanocarbons based on hexabenzocoronene. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1435–1444, doi: 10.1360/SSC-2024-0103

此外, **HBC**因其合成简单且易于化学衍生, 作为一类重要的结构单元, 在纳米碳分子的构筑中起着至关重要的作用. 近年来, 伴随着新的精准合成策略的提出, 涌现出许多基于**HBC**的螺旋状^[11,12]、碗状^[13,14]、马鞍状^[15]和环状^[16,17]纳米碳分子. 2018年, Martin等^[18]以[6]螺烯为连接单元, 通过在首尾耦合两个**HBC**, 设计合成了双层螺旋纳米碳分子. 同年, Jux等^[19]通过高效的四步反应, 成功构建了 π 扩展的氧杂[7]螺烯, 分子中的两个**HBC**单元通过呋喃环耦合在一起. 谭元植、杜平武和龚汉元等^[20~22]国内课题组也在螺旋纳米碳分子的合成方面取得重要研究进展. 这些纳米碳分子的创制, 不仅推动了合成化学的发展, 也为其功能应用奠定了坚实的基础. 本文概述了本课题组^[11]在螺旋纳米碳分子的设计合成与性质调控方面的研究进展, 并对其未来的发展方向与研究挑战作出展望.

2 雅努斯芳烃——螺旋纳米碳分子的前驱体

如图2所示, 2015年, 我们设计合成了一类基于六苯基苯(**HPB**)骨架的“双面二价”超分子主体化合

物^[23,24]. 由于这类分子具有两个“背靠背”的锥形空腔, 形似古罗马神话中的雅努斯(Janus), 因此将其命名为雅努斯芳烃(Janusarene). 雅努斯芳烃合成简单, 化学修饰灵活. 以炔烃衍生物**3**为原料, 通过 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化的[2+2+2]环三聚反应, 即可高效获得由不同取代基修饰的雅努斯芳烃. 单晶X射线衍射结果表明, 雅努斯芳烃可以通过非共价相互作用, 与多环芳烃和富勒烯等客体分子, 形成稳定的一维组装结构. 随后, 为了进一步强化主客体作用, 我们在雅努斯芳烃的六苯基苯骨架上增加6个苯环, 设计合成了预组织更佳的雅努斯芳烃衍生物^[25]. 研究表明, 通过空间位阻对构象的有效调控, 此类雅努斯芳烃与富勒烯的结合强度提高了25倍. 此外, 单晶X射线结果显示, 雅努斯芳烃保持了其六苯基苯核心骨架的螺旋构象^[26], 为创制新型螺旋纳米碳分子提供了独特的研究机遇.

3 螺旋纳米碳分子的设计合成

3.1 基于**HBC**的螺旋纳米碳分子

2017年, 我们充分利用雅努斯芳烃具有多苯环预

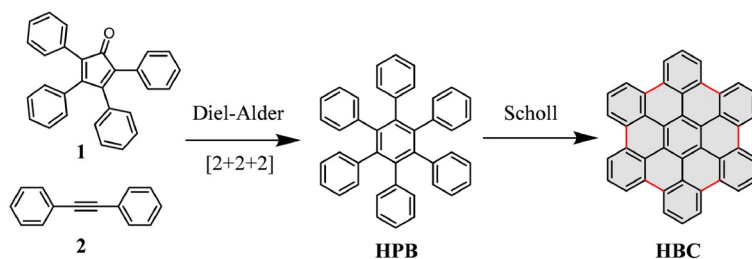


图1 六苯并萘(**HBC**)的合成(网络版彩图)

Figure 1 Synthesis of hexabenzocoronene (**HBC**) (color online).

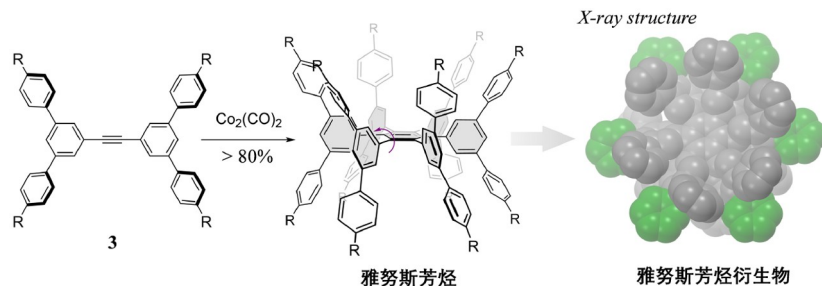


图2 雅努斯芳烃及其衍生物的设计与合成. 为了展示清晰, 晶体结构上的取代基和氢原子均省略(网络版彩图)

Figure 2 Design and synthesis of Janusarene and its derivative. For clarity, all substituted groups and hydrogens were omitted in the crystal structure (color online).

组织与动态螺旋构象的结构特点, 设计合成了螺旋纳米碳分子——六重[7]螺烯(**H7H**)^[27]. 如图3所示, 炔烃衍生物**4**在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化下, 以91%的产率生成聚苯撑前体分子**5**. 随后, 经2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)和甲基磺酸(MSA)介导的Scholl反应^[28], 生成目标分子**H7H**. 脱氢环化反应像多米诺骨牌一样, 一步生成18个新的碳-碳键(红色标记), 将雅努斯芳烃前体分子的25个苯环选择性耦合偶联, 生成尺寸2 nm, 由150个共轭碳原子构成的目标螺旋纳米碳分子. 值得指出的是, 前体分子的结构预组织以及富电子烷氧基, 对于脱氢环化反应的顺利进行起着关键作用. **H7H**的成功合成, 为后续建立螺旋纳米碳分子的研究体系提供了一种简洁高效的合成策略.

研究发现, **H7H**的共轭结构促进电子离域, 展现出优异的光物理和电化学性质. 吸收光谱和电化学测试表明, **H7H**的吸收涵盖整个紫外-可见-近红外区, 最大吸收波长为618 nm, 并且具有8个可逆的氧化还原电位. 此外, **H7H**热稳定性高, 可以通过手性固定相高效液相色谱(HPLC)对其进行拆分, 进而结合扫描隧道显微(STM)技术和圆二色光谱(CD), 确定绝对构型并归属圆二色信号. 随后, 如图4所示, 我们将**H7H**外围的烷氧基替换成亲水基团——聚乙二醇, 进一步设计合

成了水溶性六重[7]螺烯(**W-H7H**)^[29]. 在水溶液中, 该分子的最低共溶温度(LCST)为37℃, 光热转化效率为28%, 展现出独特的分子基光致相变特性.

理论计算结果显示, 若将 $[n]$ 螺烯扩展到 $[n+1]$ 螺烯, 每稠合一个苯环将额外增加11 kJ mol^{-1} 的分子张力能^[30]. 就多重螺烯而言, 由于内嵌的螺烯结构单元在拥挤的空间中紧密排列, 因此其高阶扩展所产生的分子张力能将会更大, 这为高阶多重螺烯的设计合成提出更大的挑战. 2019年, 我们基于六重[7]螺烯的合成方法, 进一步设计合成了六重[9]螺烯(**H9H**)^[31]. 如图5所示, 首先, 通过环三聚反应合成了前体分子**6**, 该分子共汇聚6个二萘并芘(DNP)结构单元, 随后经脱氢环化反应, 形成6个新的碳-碳键, 以38%的分离产率得到目标分子**H9H**. 有趣的是, 由于前体分子的结构刚性, 脱氢环化反应需在30℃下才能发生. 晶体结构显示, **H9H**由六个外围DNP结构单元与中心HBC耦合形成, 具有高度扭曲的螺旋结构. **H9H**的两个对映异构体通过分子间C-H- π 作用, 形成交替排列的柱状结构, 相邻分子绕中心 C_6 对称轴旋转30°. **H9H**是目前报道的最高阶多重碳螺烯化合物, 展现了螺旋纳米碳分子所能取得的复杂结构之水准^[32].

随后, 我们将**H9H**外围的二萘并芘单元替换为六

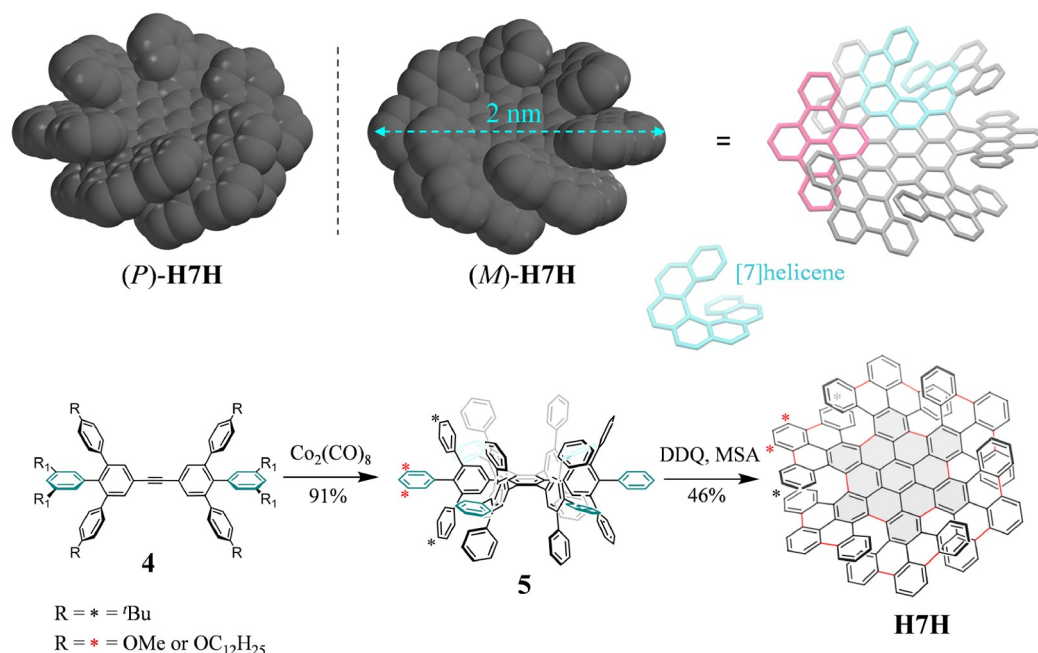


图3 六重[7]螺烯(**H7H**)的合成^[27](网络版彩图)

Figure 3 Synthesis of hexapole [7]helicene (**H7H**)^[27] (color online).

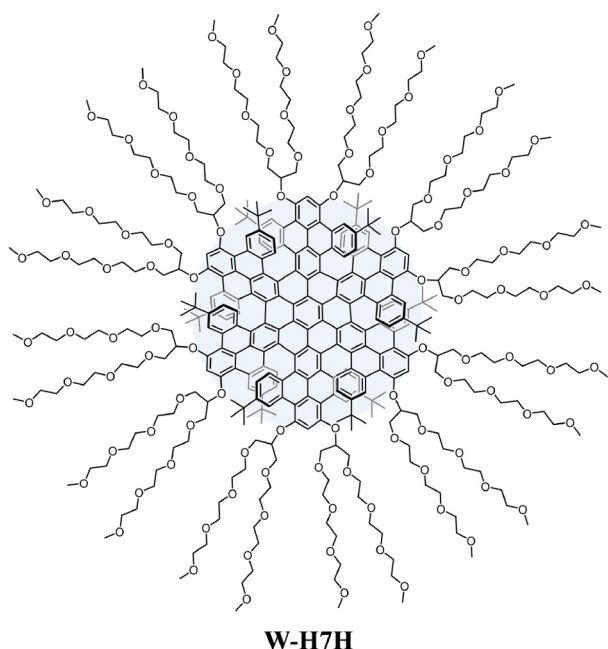


图4 水溶性六重[7]螺烯的结构^[29](网络版彩图)

Figure 4 Structure of water-soluble hexapole [7]helicene (W-H7H) ^[29] (color online).

苯并冠, 设计合成了超级螺烯(SH)^[33]. 如图6a所示, 我们借鉴了树枝状聚苯撑的合成方法^[34], 通过炔烃衍生物与环戊二烯酮衍生物在加热条件下发生狄尔斯-阿尔德环加成反应, 得到中间体9, 再经过两次Scholl反应, 生成42个碳-碳键, 以60%的产率获得目标分子SH. 有趣的是, 在DDQ/三氟甲磺酸(TfOH)条件下, 中间体10的HBC结构单元被进一步氧化, 溶解度下降, 从二氯甲烷溶液中析出, 不利于进一步发生脱氢环化反应. 然而, 使用温和的氧化条件, 如DDQ/MSA, 化合物10顺利发生脱氢环化反应, 从而转化为超级螺烯. 单晶结构分析表明, SH宽度为3.5 nm, 高度为1.25 nm, 由258个

共轭碳原子组成, 是迄今通过溶液法制备的尺寸最大的三维共轭多环芳烃. 单晶衍射结果显示, SH上的大位阻取代基以及扭曲的共轭结构, 有效地限制了分子间的 π - π 作用, 因此其在二硫化碳、四氢呋喃、甲苯和二氯甲烷等多种有机溶剂中均具有良好的溶解度.

随后, 我们通过增强共轭, 降低对称性, 设计合成了全苯稠双重[7]螺烯(DPE7H)^[35,36]. DPE7H由5个HBC稠合而成, 各HBC单元通过萘基稠合桥连. 如图6b所示, 借鉴超级螺烯的合成方法, 通过四炔化合物11与环戊二烯酮衍生物7的狄尔斯-阿尔德环加成反应合成了前体分子12, 再在DDQ/TfOH的作用下发生Scholl脱氢环化, 以6%的产率获得目标分子DPE7H. 与上文介绍的螺旋纳米碳分子不同, DPE7H的对称性由 D_6 降至 D_2 , 其最高占有轨道(HOMO)到最低空轨道(LUMO)的电子跃迁成为对称性允许, 因此DPE7H具有独特的吸光能力, 其在573 nm处的摩尔消光系数高达 $844000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 对称性的降低也使得DPE7H的相对荧光量子效率($\Phi = 0.34$)进一步提高, 相比超级螺烯SH ($\Phi = 0.016$)提高了20倍. 除此之外, 该分子独特的“X”构型使得DPE7H的跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩取向平行^[32], 有效提升了手性光学性质, 其圆二色信号高达 $1375 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

除了上述全碳螺旋纳米碳分子, 通过精准掺杂, 进一步调控螺旋纳米碳分子的电子结构与物理化学性质. 将H7H的二苯并苊(DBP)结构单元替换为二苯并吗拉嗪(DBU), 设计合成了氮杂六重[7]螺烯(N-H7H)^[37], 其合成如图7所示. 从简单的原料出发, 通过Sandmeyer反应和Sonogashira偶联反应获得二苯并吗拉嗪衍生物13. 随后, 经 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化的环三聚反应, 以94%的收率得到前体分子14. 值得指出的是, 由于氮原子的供电作用, 二苯并吗拉嗪结构单元的阳离子自

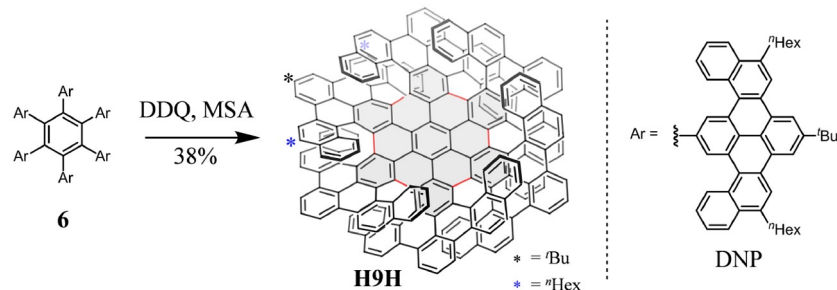


图5 六重[9]螺烯的合成(网络版彩图)

Figure 5 Synthesis of hexapole [9]helicene (H9H) (color online).

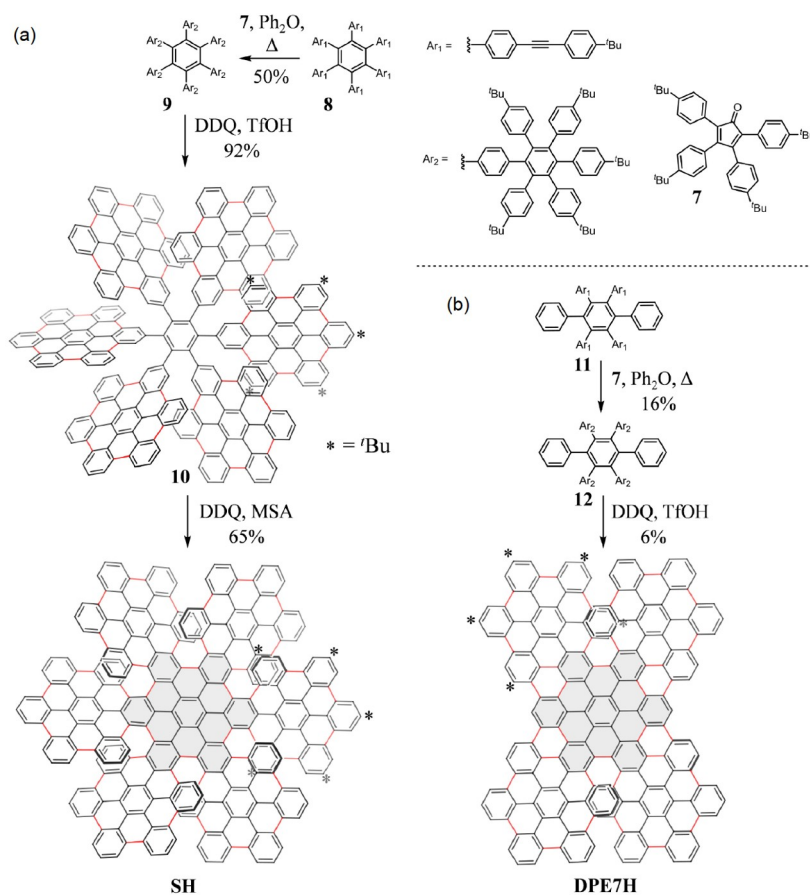


图 6 超级螺烯(SH) (a)和全苯稠双重螺烯(DPE7H) (b)的合成(网络版彩图)

Figure 6 Synthesis of superhelicene (SH) (a) and double π -extended undecabenzoo [7]-helicene (DPE7H) (b) (color online).

由基稳定性高, 难以发生碳-碳偶联反应. 在尝试诸多 Scholl反应条件后, 我们意外发现, 前体分子14经氯仿溶液中的光氧化反应, 以8%的产率转化为绿色氮杂螺旋纳米碳分子N-H7H. 此外, 如图7所示, 我们还设计合成了N-H7H的等电体全碳六重[7]螺烯(C-H7H), 进而阐明掺杂效应. 受化合物15在二氧六环溶液中溶解度的限制, 其环三聚产率仅为7%, 但是未反应的原料仍可回收利用.

3.2 基于HBC的螺旋碳纳米带

如图8所示, 通过将四个HBC结构单元以线性方式稠合偶联, 设计合成了超级扭烯(ST)^[38]. 双环戊二烯酮衍生物17是构筑超级扭烯的关键中间体, 该分子通过狄尔斯-阿尔德环加成和碘代反应, 生成二碘代寡聚苯撑衍生物18. 随后, 在DDQ/TFOH条件下脱氢环化, 以

72%的分离产率得到中间体19. 最后, 经Sonogashira偶联、狄尔斯-阿尔德环加成和Scholl反应, 生成目标分子ST.

最后一步脱氢环化生成的目标产物存在多种立体异构体, 可以通过制备薄层色谱进行分离, 以5%的产率得到超级扭烯ST——首例构型稳定的螺旋碳纳米带. 单晶结构分析表明, ST由四个HBC单元沿主轴以单一螺旋方向线性稠合形成, 长度为4.3 nm, 首尾HBC单元的夹角为117°.

4 螺旋纳米碳分子的结构与性质

与平面纳米碳分子不同, 螺旋纳米碳分子结构新颖, 性质独特. 首先, 由于螺烯结构单元的引入, 螺旋纳米碳分子具有内禀手性特征. 通过手性高效液相色谱

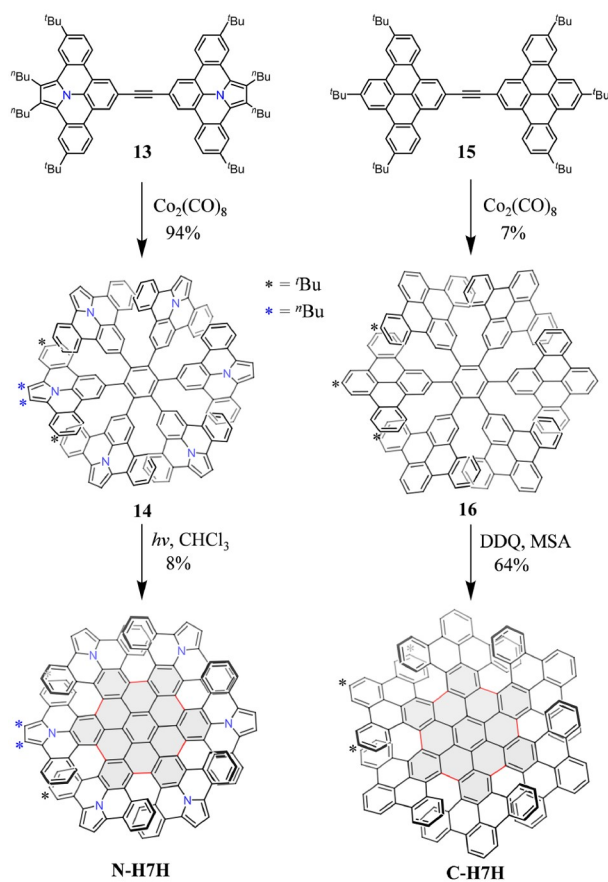


图 7 氮杂六重[7]螺烯(N-H7H)与全碳六重[7]螺烯(C-H7H)的合成(网络版彩图)

Figure 7 Synthesis of N-doped hexapole [7]helicene (N-H7H) and all carbon hexapole [7]helicene (C-H7H) (color online).

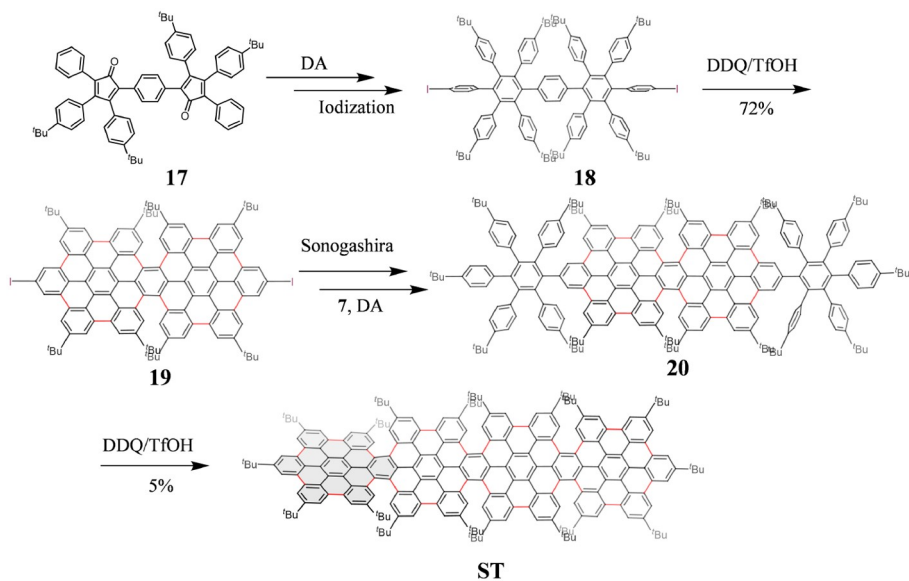


图 8 超级扭烯(ST)的合成(网络版彩图)

Figure 8 Synthesis of supertwistacene (ST) (color online).

谱拆分, 可以获得光学纯样品, 进而研究其手性光学性质与结构的关系. 其次, 扭曲的共轭 π 结构削弱了分子间 π - π 作用, 使得螺旋纳米碳分子相比于同等尺寸的平面纳米碳分子具有更高的溶解度, 有利于进行各种波谱表征. 我们合成的螺旋纳米碳分子均有单晶结构, 为阐明构性关系提供了坚实的结构基础. 最后, 螺旋纳米碳分子具有独特的理化性质, 如多电子可逆氧化还原、全光谱强吸收和优异的手性光学特征等. 这些性质可以通过杂原子掺杂、共轭扩展或改变分子对称性等手段进行精确调控.

4.1 掺杂效应

为了探究氮原子掺杂对螺旋纳米碳分子的电子结构、光物理和电化学性质的影响, 我们设计合成了氮杂六重[7]螺烯和全碳六重[7]螺烯^[37] (图9). **N-H7H**和**C-H7H**具有相似的 π 电子结构, 并且两者的尺寸、取代基和对称性极其相似, 可以排除其他干扰因素, 阐明掺杂效应对碳材料性质的影响. 光谱测试表明, **C-H7H**的最大吸收波长为593 nm, 溶液呈蓝色; 而**N-H7H**的最大吸收波长位于683 nm, 溶液呈绿色. 氮原子掺杂使得最大吸收波长红移90 nm. 电化学分析显示, **N-H7H**的第一氧化电位相对于**C-H7H**降低了0.25 V, 这一结果与密度泛函理论计算高度一致. 此外, **N-H7H**和**C-H7H**的分子结构均得到单晶衍射的确证.

4.2 共轭扩展

π 共轭结构的扩展通常会促进电子离域, 改变前线轨道能级并使得吸收和发射波长红移. 如图10a所示, **C-H7H**在二氯甲烷溶液中呈蓝色, 而**SH**由于 π 共轭体系的增大, 最大吸收波长红移57 nm, 溶液呈绿色. 此外, 相对于**C-H7H**, **SH**的最大荧光发射峰也发生明显的红移. 通常认为, 共轭体系的大小与其跃迁电偶极 μ_e 呈正相关^[39]. 根据转子强度(R)计算公式 $R = |\mu_e||\mu_m|\cos\theta$ (其中, μ_e 为跃迁电偶极, μ_m 为跃迁磁偶极矩, θ 为两者的夹角)可知, 跃迁电偶极 μ_e 越大, 圆二色性越强. 圆二色光谱(图10b)测试表明, 相对于**C-H7H**, **SH**在最大吸收波长处的圆二色强度显著增强, 二氯甲烷溶液中的最大摩尔圆二色性超过 $700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

4.3 对称性调控

纳米碳分子的理化性质与其对称性密切相关. 通

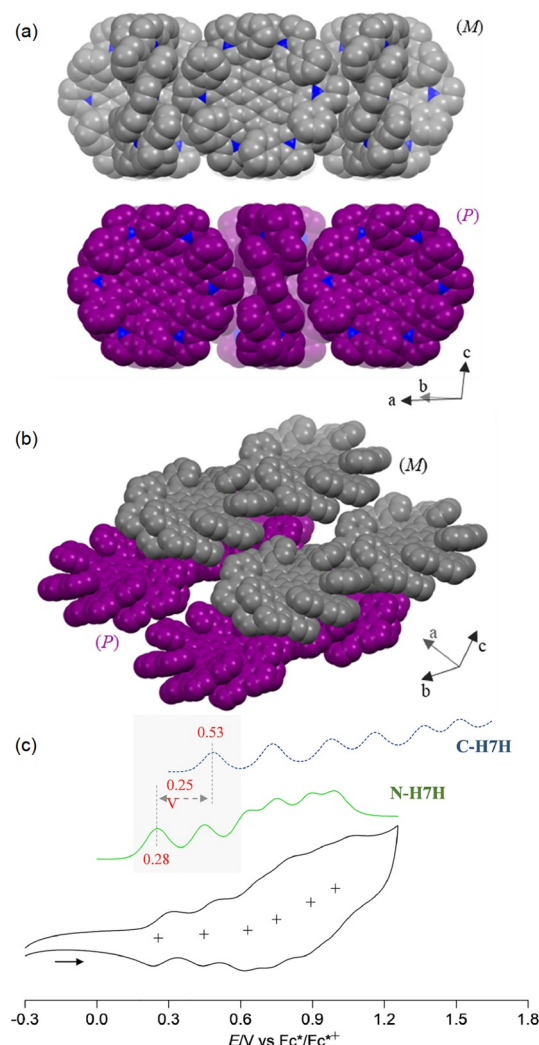


图9 **N-H7H**和**C-H7H**的晶体堆积结构(a, b)与电化学表征(c)^[37] (网络版彩图)

Figure 9 Packing structure (a, b) and electrochemical characterization (c) of **N-H7H** and **C-H7H** ^[37] (color online).

过调控分子的对称性, 可以有效调控其光物理性质. 如图11所示, 我们设计合成了系列具有 C_2 对称性的螺旋碳纳米带, 包括**HBC**二聚体(**D**)、三聚体(**T**)和四聚体(又称超级扭烯, **ST**). 有别于 D_6 对称性的螺旋纳米碳分子, 超级扭烯及其低阶同系物最大吸收波长处的电子跃迁为对称性允许, 因此相应的吸收强度和荧光量子效率($\Phi > 0.70$)均显著增强. 通过调控对称性, 实现吸收与荧光发射同步增强的分子设计策略, 有望为设计具有高圆偏振发光强度(B_{CPL})的手性光学材料提供新的思路^[40,41]. 此外, 由于内嵌[5]螺烯结构单元以及

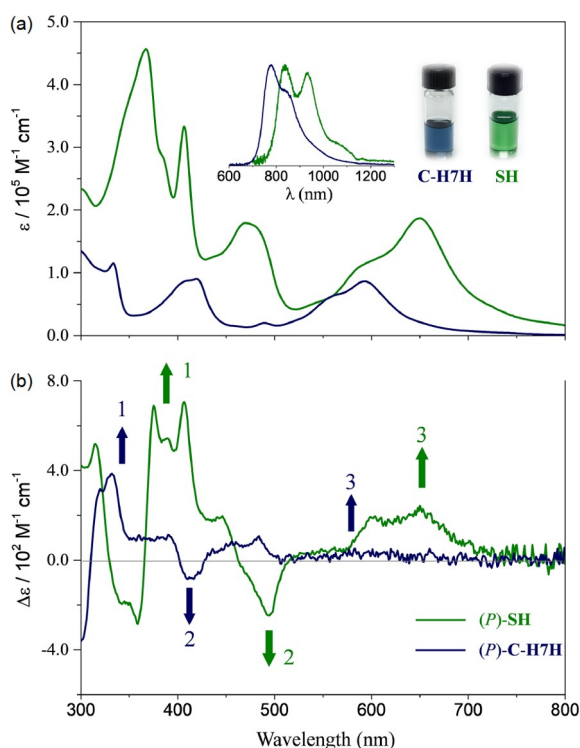


图 10 超级扭烯(SH)与全碳六重[7]螺烯(C-H7H)在二氯甲烷溶液中的吸收(a)和圆二色光谱(b)。插图为SH和C-H7H的荧光发射光谱^[11]。相同数字对应的箭头指示C-H7H和SH相似的圆二色光谱特征(网络版彩图)

Figure 10 Absorption (a) and circular dichroism (CD) (b) spectra of SH and C-H7H in CH_2Cl_2 . Inset: Emission spectra of SH and C-H7H^[11]. Arrows in (b) indicate a similar CD pattern (color online).

叔丁基的位阻作用, 超级扭烯具有很高的热稳定性, 消旋能垒达到 $44.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, 有利于不对称拆分与手性光学性质研究。圆二色光谱测试显示, 随着稠合HBC单元数目的增加, 螺旋碳纳米带的圆二色性逐渐增强。相关理论计算也验证了跃迁电偶极的增大是提升螺旋碳纳米带手性光学性质的内因。

5 总结与展望

本文概述了本课题组在螺旋纳米碳分子的设计合成与性质调控方面取得的研究进展。我们从雅努斯芳烃出发, 充分利用其具有多苯环预组织与动态螺旋构象的结构特点, 通过脱氢环化反应高效合成系列螺旋纳米碳分子。所合成的螺旋纳米碳分子结构精准, 构性清晰。我们通过杂原子掺杂、共轭扩展和对称性调控等方法, 对其光物理和电化学性质进行了精确调控。

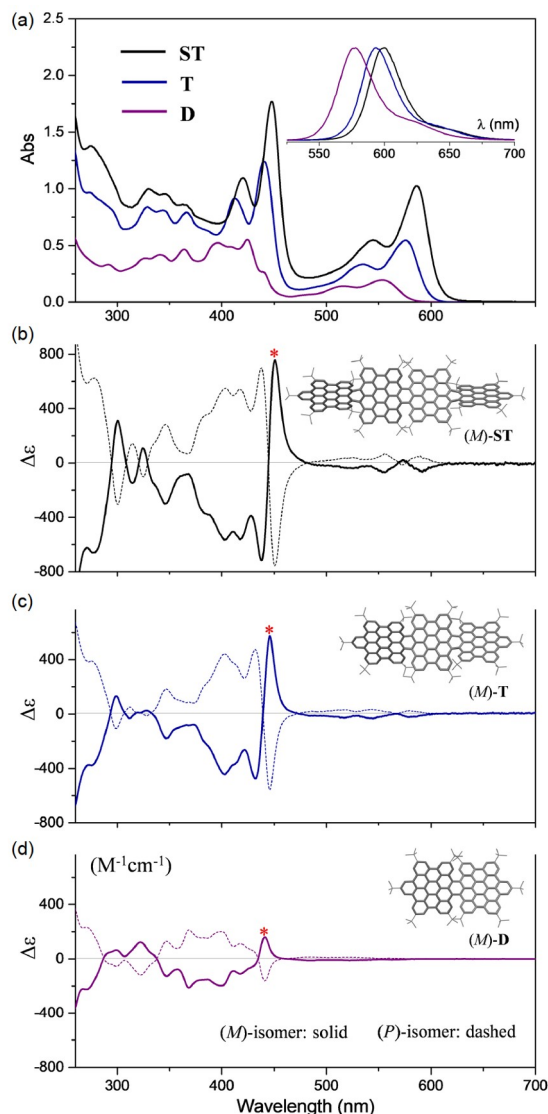


图 11 超级扭烯(ST)及其低阶同系物, HBC二聚体(D)和三聚体(T)在二氯甲烷溶液中的吸收光谱(a)和圆二色光谱(b~d)。插图为相应的荧光光谱^[38](网络版彩图)

Figure 11 Absorption (a) and CD (b~d) spectra of supertwistacene (ST), HBC dimer (D) and trimer (T). Inset: normalized fluorescence emission spectra with the maximum absorption as the excitation wavelength^[38] (color online).

螺旋纳米碳分子作为一类新型碳基纳米材料, 有望在手性有机光电材料、超分子组装和生物医学成像等领域得到应用。然而, 当前报道的大部分螺旋纳米碳分子均通过传统的Scholl反应制备^[42,43], 难以实现立体选择性合成^[44,45]。因此, 如何实现螺旋纳米碳分子的不对称合成, 是本领域亟待解决的研究难点之一。此外, 螺旋纳米碳分子距离应用仍任重道远, 如何优化分子设

计以提升其手性光学性能, 如何更好地控制螺旋纳米碳分子的组装以实现手性传递和放大, 以及如何拓展螺旋纳米碳分子新的应用场景等仍是科学家们面临的挑战.

参考文献

- 1 Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 2 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 3 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 4 Segawa Y, Ito H, Itami K. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 15002
- 5 Wang MW, Fan W, Li X, Liu Y, Li Z, Jiang W, Wu J, Wang Z. *ACS Nano*, 2023, 17: 20734–20752
- 6 Clar E, Ironside C T, Zander M. *J Chem Soc*, 1959: 142–147
- 7 Stabel A, Herwig P, Müllen K, Rabe JP. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34: 1609–1611
- 8 Hill JP, Jin W, Kosaka A, Fukushima T, Ichihara H, Shimomura T, Ito K, Hashizume T, Ishii N, Aida T. *Science*, 2004, 304: 1481–1483
- 9 Wu J, Pisula W, Müllen K. *Chem Rev*, 2007, 107: 718–747
- 10 Narita A, Wang XY, Feng X, Müllen K. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6616–6643
- 11 Zhu Y, Wang J. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 363–373
- 12 Li R, Wang D, Li S, An P. *Beilstein J Org Chem*, 2023, 19: 736–751
- 13 Qiu ZL, Cheng Y, Zeng Q, Wu Q, Zhao XJ, Xie RJ, Feng LB, Liu K, Tan YZ. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 3289–3293
- 14 Sun Y, Wang X, Yang B, Chen M, Guo Z, Wang Y, Li J, Xu M, Zhang Y, Sun H, Dang J, Fan J, Li J, Wei J. *Nat Commun*, 2023, 14: 3446
- 15 Pun SH, Miao Q. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1630–1642
- 16 Quernheim M, Golling FE, Zhang W, Wagner M, Räder H, Nishiuchi T, Müllen K. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10341–10346
- 17 Lu D, Zhuang G, Wu H, Wang S, Yang S, Du P. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 158–162
- 18 Evans PJ, Ouyang J, Favereau L, Crassous J, Fernández I, Perles J, Martín N. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6774–6779
- 19 Reger D, Haines P, Heinemann FW, Guldi DM, Jux N. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5938–5942
- 20 Ju YY, Chai L, Li K, Xing JF, Ma XH, Qiu ZL, Zhao XJ, Zhu J, Tan YZ. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2815–2821
- 21 Wang J, Zhu Y, Zhuang G, Wu Y, Wang S, Huang P, Sheng G, Chen M, Yang S, Greber T, Du P. *Nat Commun*, 2022, 13: 1239
- 22 Shen Y, Yao N, Diao L, Yang Y, Chen X, Gong H. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202300840
- 23 Li T, Fan L, Gong H, Xia Z, Zhu Y, Jiang N, Jiang L, Liu G, Li Y, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 9473–9477
- 24 Yin Z, Fan L, Lin C, Shi H, Xiong B, Gu J, Zhu Y, Wang J. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 280–282
- 25 Jiang N, Ou Y, Zhu Y, Zhong D, Wang J. *Chin Chem Lett*, 2024, 110004
- 26 Kosaka T, Inoue Y, Mori T. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 783–788
- 27 Zhu Y, Xia Z, Cai Z, Yuan Z, Jiang N, Li T, Wang Y, Guo X, Li Z, Ma S, Zhong D, Li Y, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4222–4226
- 28 Zhai L, Shukla R, Wadumethrige SH, Rathore R. *J Org Chem*, 2010, 75: 4748–4760
- 29 Ma S, Zhu Y, Dou W, Chen Y, He X, Wang J. *Sci China Chem*, 2021, 64: 576–580
- 30 Rulišek L, Exner O, Cwiklik L et al. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14948–14955
- 31 Wang Y, Yin Z, Zhu Y, Gu J, Li Y, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 587–591
- 32 Mori T. *Chem Rev*, 2021, 121: 2373–2412
- 33 Zhu Y, Guo X, Li Y, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5511–5517
- 34 Shen X, Ho DM, Pascal RA. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5798–5805
- 35 Chen Y, Lin C, Luo Z, Yin Z, Shi H, Zhu Y, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 7796–7801
- 36 Shi H, Xiong B, Chen Y, Lin C, Gu J, Zhu Y, Wang J. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 107520
- 37 Guo X, Yuan Z, Zhu Y, Li Z, Huang R, Xia Z, Zhang W, Li Y, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16966–16972
- 38 Ma S, Gu J, Lin C, Luo Z, Zhu Y, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16887–16893
- 39 Tanaka H, Ikenosako M, Kato Y, Fujiki M, Inoue Y, Mori T. *Commun Chem*, 2018, 1: 38
- 40 Liu Y, Li Z, Wang MW, Chan J, Liu G, Wang Z, Jiang W. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 5295–5304

- 41 Niu W, Fu Y, Deng Q, Qiu Z, Liu F, Popov AA, Komber H, Ma J, Feng X. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202319874
- 42 Chen XY, Li JK, Wang XY. *Chin J Org Chem*, 2021, 41: 4105–4137 (in Chinese) [陈星宇, 李继坤, 王小野. 有机化学, 2021, 41: 4105-4137]
- 43 Zhang Y, Pun SH, Miao Q. *Chem Rev*, 2022, 122: 14554–14593
- 44 Buendía M, Fernández-García J M, Perles J et al. *Nat Synth*, 2024, 3: 545–553
- 45 Morita F, Kishida Y, Sato Y, Sugiyama H, Abekura M, Nogami J, Toriumi N, Nagashima Y, Kinoshita T, Fukuhara G, Uchiyama M, Uekusa H, Tanaka K. *Nat Synth*, 2024, 3: 774–786

Helical molecular nanocarbons based on hexabenzocoronene

Yanpeng Zhu, Chaojun Lin, Chaoqun Zhao, Jiaobing Wang^{*}

School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

**Corresponding author (email: wangjb5@mail.sysu.edu.cn)*

Abstract: Molecular nanocarbon is a class of conjugated carbon molecules with atomically precise structure and nanoscale size, providing an ideal molecular model for studying the structure-property relationship of nanocarbon material. In recent years, helical molecular nanocarbons based on hexabenzocoronene have attracted broad interests owing to their intrinsically helical chirality and unique property, and they have found promising applications in the field of organic optoelectronic material, supramolecular chemistry and bioimaging. In this review, we summarize our recent progress on the helical molecular nanocarbons, including their design, synthesis, and properties.

Keywords: molecular nanocarbon, hexabenzocoronene, helical chirality, structure-property relationship

doi: [10.1360/SSC-2024-0103](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0103)