中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 8 期: 1153 ~ 1164
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 手性发光材料专刊

有机硼氮(B/N)圆偏振发光手性分子的研究进展: 合成、结构及其性能表征

薛雨婷, 孙翠萍, 陈磅宽*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488
*通讯作者, E-mail: pangkuan@bit.edu.cn

收稿日期: 2024-04-28; 接受日期: 2024-05-28; 网络版发表日期: 2024-07-15
国家自然科学基金(编号: 22271013)和北京市自然科学基金(编号: 2232024)资助项目

摘要 圆偏振发光(CPL)分子作为一类特殊的手性发光材料, 近年来在材料科学、光学传感、信息加密和生物成像等领域展现出一定的应用潜力. 主族元素的掺杂是调控圆偏振发光分子手性光学特性的有效策略, 最近也取得了显著的研究进展. 该综述旨在探讨主族元素掺杂对圆偏振发光分子结构及性质的影响, 重点介绍了本课题组在硼氮(B/N)掺杂手性分子设计及其圆偏振发光性能方面所取得的部分成果. 在此, 我们从轴向、螺旋和平面手性分子等三个方面进行了简要概述, 并系统分析了手性分子结构与其独特手性光学性能之间的内在关系.

关键词 圆偏振发光, 手性, 有机硼化学

1 引言

手性是众多化合物的特性之一, 其在生命、材料科学和医学等方面都有着重要的研究价值[1]. 在过去几十年中, 科学家们对手性分子进行了深入探索, 并在生物学、药物学、不对称催化、手性识别和手性化学等多个领域取得了显著进展[2~5]. 特别是具有圆偏振发光(CPL)特性的手性材料(包括小分子、聚合物和超分子组装体)被广泛研究, 在3D显示技术、信息加密、手性传感等众多领域都展现出广泛的应用潜力[6~13]. 其中, 圆偏振光(PL)是一种特殊的电磁波, 其电场矢量在传播方向上呈螺旋状旋转, 具有明显的角动量(图1a). 圆偏振发光是发光体系发射出的独特的具有差异的左旋和右旋圆偏振光的现象(图1b). 这种发光行为的产生与分子内部的自旋和轨道耦合密切相关, 是一种典型的量子效应. 电子圆二色谱(CD)和CPL光谱是分别用于表征手性分子基态和激发态手性特性的重要技术[14,15]. CD光谱的吸收不对称因子g_{abs}通常采用公式$g_{abs}=2(\varepsilon_L-\varepsilon_R)/(\varepsilon_L+\varepsilon_R)$来量化. 类似地, CPL光谱的发射圆极化特性可以通过发光不对称因子g_{lum}来评估, 计算公式为$g_{lum}=2(I_L-I_R)/(I_L+I_R)$, 其中$I_L$和$I_R$分别表示左手和右手圆偏振光的发射强度, g_{lum}的理论极值为2. 对于大多数有机分子, g_{lum}的估算可以简化为$g_{lum}=(4\cos\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{m}|)/|\boldsymbol{\mu}|$, 其中$\boldsymbol{m}$代表磁跃迁偶极矩, $\boldsymbol{\mu}$代表电跃迁偶极矩, $\boldsymbol{\theta}$是它们之间的夹角.

手性有机小分子、金属配位配合物和超分子聚合物一直是化学研究的热点领域[16~18]. 近期, 为了全面评估手性发光材料的光热性能, 科研人员提出了一个

引用格式: Xue Y, Sun C, Chen P. Research progress in organic B/N-doped circularly polarized luminescent chiral molecules: synthesis, structure, and photophysical properties. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1153–1164, doi: 10.1360/SSC-2024-0063

© 2024 《中国科学》杂志社

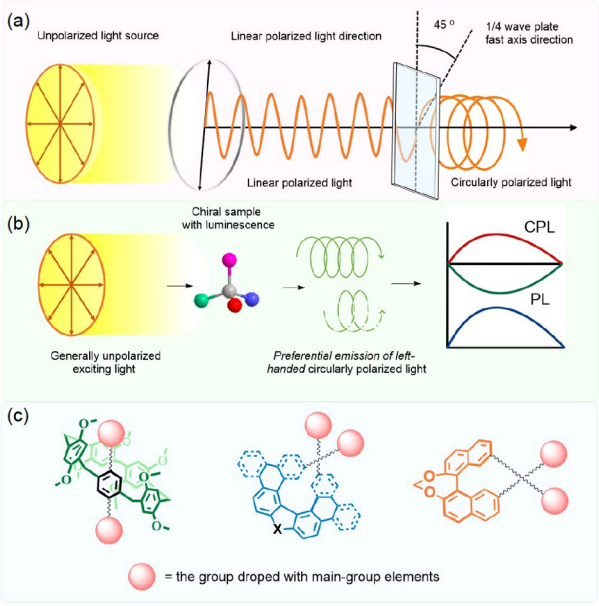


图 1 (a) 圆偏振光产生原理. (b) 圆偏振发光的示意图. (c) 掺杂主族元素的CPL有机分子常见类型(网络版彩图)

Figure 1 (a) The principle of circularly polarized light generation. (b) Schematic illustration of CPL. (c) General types of CPL organic molecules doped with main-group elements (color online).

新概念——圆偏振发光亮度(B_{CPL})[19,20], 该指标能够通过公式$B_{CPL}=\Phi_{PL}\times\varepsilon\times g_{lum}/2$进行简便计算. 根据这一公式, 实现高效CPL发射的关键在于获得较大的g_{lum}以及高发光量子产率(Φ_{PL}). 然而, 挑战在于这两个参数在多数手性发光系统中往往此消彼长, 难以兼得. 因此, 目前的科研工作大量都集中在设计和合成新型材料上, 以提升g_{lum}值[21~26]. 由于手性有机小分子通常具有较弱的磁跃迁偶极矩, 其g_{lum}值多位于10^{-4}~10^{-2}的范围内, 略低于镧系元素[27~29]和聚合物CPL材料[30~35]的相应数值.

此外, 在圆偏振发光研究领域中, 硼(B)、氮(N)、磷(P)、硫(S)等主族元素掺杂是增强发光效率的有效策略, 通过调控共轭分子体系的电子结构, 对其前线轨道分布和能带结构产生显著影响[36~43]. 近年来, 主族元素掺杂的化合物在CPL发光中也体现出了一定优势[44~48]: (1) 通过主族元素掺杂可以改变化合物的电子结构; (2) 调节掺杂比例可以有效地提升手性体系的g_{lum}和发光效率; (3) 掺杂可以改变分子间的相互作用, 进一步抑制荧光淬灭现象, 从而提高分子的发光性能; (4) 主族元素掺杂也有助于开发新型的CPL活性材料, 这些材料在3D显示、光学存储、光学防伪以及不对称合成等方面具有潜在的应用价值; (5) 通过掺杂主族元素还可以促进分子的自组装过程, 形成有序的纳米结构, 这对于构筑具有特定手性的CPL发射特性材料是非常有益的. 根据上述优势, 可以看出主族元素掺杂在CPL发光材料的设计和制备中起着重要作用, 不仅能够提升材料的性能, 还能够拓展其应用范围. 然而, 它的发展仍然存在许多挑战和待解决的问题, 如发光效率的提高、发光稳定性的改善以及在实际应用中的可操作性等. 因此, 深入研究圆偏振发光有机分子的合成、结构及其性质, 对于推动光电子学和材料科学领域的发展具有重要意义. 在此, 我们提供了一个全面的总结, 涵盖了本团队近年来从轴向、螺旋和平面手性骨架的有机小分子到π共轭大环的研究历程(图1c), 探讨了其在光电子学和材料科学领域的应用前景, 并展望了未来可能的发展方向. 通过深入剖析和总结现有研究成果, 有望为推动圆偏振发光分子领域的进一步发展和创新提供理论支撑和实践指导.

2 具有CPL特性的手性有机分子

手性圆偏振发光分子通常具有特定的分子结构, 如手性分子或含有手性基团的分子. 这些分子在激发后会产生圆偏振性质的发光, 其旋转方向和光学活性与分子的手性结构密切相关. 圆偏振发光有机分子的研究不仅可以深化对分子发光机制的理解, 还能为新型光电子学器件的设计和制备提供理论指导和实践基础. 因此, 开发具有不同手性单元, 如面手性、螺手性以及轴手性的CPL发光材料具有重要的研究意义.

2.1 具有CPL性质的面手性分子

由于独特的刚性结构, 构成面手性的CPL分子可能会有更大的不对称因子, 因此平面手性结构在不对称合成、超分子组装、高分子化学和材料科学等领域都有着广泛的应用. 圆偏振发光有机染料的制备因其在手性科学和超分子化学中的重要性而受到广泛关注. 柱[n]芳烃是一类典型的平面手性大环主体分子, 逐步成为CPL领域的新兴研究热点之一[49~54]. 例如, 2020年, 本课题组[55]报道了一种新型手性有机硼(氮)化合物(**P5NN**和**P5BN**)的合成与性质研究(图2a), 该类化合物结合了柱[5]芳烃的大环结构和有机硼化学, 具有温度响应性的发光机制和CPL特性. 柱[5]芳烃因其

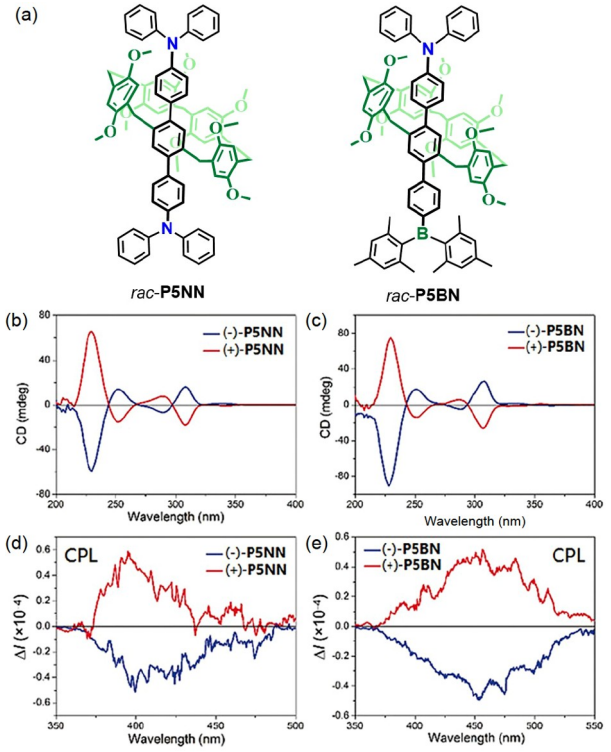


图 2　(a) *rac*-**P5NN**和*rac*-**P5BN**的结构[55]. (b, c) 在四氢呋喃(THF) (c = 1.0 × 10^{-5} M)中, 光学纯的**P5NN**和**P5BN**对映体的CD光谱. (d, e) **P5NN** (λ_{ex} = 306 nm)和**P5BN** (λ_{ex} = 303 nm)的对映体在室温下的固态CPL光谱(网络版彩图)

Figure 2　(a) Structures of *rac*-**P5NN** and *rac*-**P5BN** [55]. (b, c) CD spectra of enantiomers for **P5NN** and **P5BN** after optical resolution in THF (c = 1.0 × 10^{-5} M). (d, e) solid-state CPL spectra of enantiomers for **P5NN** (λ_{ex} = 306 nm) and **P5BN** (λ_{ex} = 303 nm) at r.t. (color online).

固有的平面手性而受到关注, 但环系内的苯基可以自由旋转而导致对映体快速消旋, 限制了其在手性材料中的应用. 为了克服这一挑战, 通过在柱[5]芳烃上引入大体积的、刚性共轭的荧光团(Ar_3B和Ar_3N)来增强空间位阻效应, 从而可以实现手性分子的光学拆分, 并通过CD和CPL研究了这些分子的手性光学性质(图2b~e). **P5NN**和**P5BN**在固态和溶液中都表现出强烈的发射特性(表1), 这与未取代的柱[5]芳烃的低荧光量子效率形成鲜明对比. 另外, **P5BN**还显示出更宽的发射光谱和更大的Stokes位移. 除此之外, **P5BN**显示出独特的温度响应的发射特性, 这可能是由分子骨架中的电荷转移(ICT)导致的.

2021年, 我们在上述工作的基础上, 设计合成了一类具有双手性基元的有机硼化合物, 同时保持了其固有的主客体性质. 通过Suzuki偶联反应, 将萘引入到柱[5]芳烃的π共轭臂中(图3a), 成功合成了**NP5BN1**和**NP5BN2**[56]. 与**P5BN**和**P5NN**类似, **NP5BN1**和**NP5BN2**在固态和THF溶液中均显示出强烈的发光特性以及温度响应的发射特性, 其中**NP5BN1**在温度变化时表现出明显的光谱移动, 而**NP5BN2**则显示出双发射带(表1), 随着温度的升高, 主发射带逐渐蓝移(图3d, e). 另外, 萘基团的引入延长了柱[5]芳烃的轴向共轭, 使其具有更加稳定的手性构象, 因此通过高效液相色谱法(HPLC)也顺利得到了相对应的光学纯对映异构体, 从而对其进行了CD以及CPL表征(图3b, c). 另外, 尽管存在空间位阻较大的取代基, 但这些双手性结构仍然保持了出色的主客体性质, 并通过与1,4-二溴丁烷的结合实验, 证实了**NP5BN1-F1** (**NP5BN1**为经HPLC拆分的第一个峰对应的构型)作为主体分子与客体分子之间的分子识别作用.

表 1　具有CPL性质的面手性分子的光物理性质

Table1　Data on photophysical properties of planar chiral molecules with CPL properties

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{PL} (%)	g_{lum} (10^{-3})
rac-**P5NN**	306	393	61	0.20
rac-**P5BN**	303	493	99	0.88
NP5BN1	302	516	74	0.17
NP5BN2	296	485	48	–
P5N-TTM	303, 373, 553	653	7.6	0.84
P5N-TTM	290, 373, 550	651	4.9	0.15
rac-**P5BB**	306, 328	510	12	6.10

具有独特发光性质的稳定有机自由基在光、电、磁材料领域具有重要意义. 然而, 大多数报道的自由基由于在激发态通过非辐射跃迁而通常表现为微弱发光或不发光. 因此, 开发新的手性发光自由基体系就显得尤为重要, 其中三(2,4,6-三氯代苯基)甲基自由基(TTM自由基)作为明星自由基分子已经被广泛研究[57~59]. 2022年, 我们通过Suzuki偶联和Miyaura硼化反应, 将柱[5]芳烃与TTM自由基耦合(图4a), 合成了**P5N-TTM**和**P5B-TTM**两种高度稳定的具有双重自旋红光发射和手性光学性质的新型有机自由基[60]. **P5N-TTM**和**P5B-TTM**在非极性溶剂正己烷中显示出两个强吸收带(图4b), 分别对应于柱[5]芳烃骨架和TTM自由基片段的局部π-π*跃迁. 我们还观察到了在约550 nm处较低的能量带(图4b), 这归因于TTM的吸收, 且具有红光

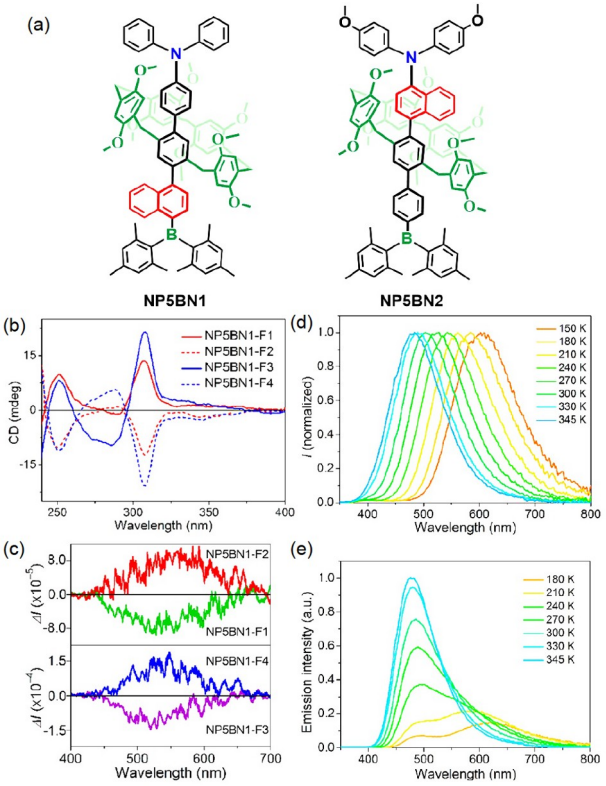


图 3 (a) π-扩展的双手性发光B/N结构(**NP5BN1**和**NP5BN2**)[56]. (b, c) 经高效液相色谱法分离的**NP5BN1**和**NP5BN2**的两对光学纯的对映体的CD和CPL光谱. (d) 在2-甲基-四氢呋喃(5.0×10^{-5} M)中*rac*-**NP5BN1** (λ_{ex} = 302 nm)和(e) *rac*-**NP5BN2** (λ_{ex} = 296 nm)的温度响应发射光谱(网络版彩图)

Figure 3 (a) Structures of π-extended dual chiral luminescent B/N systems (**NP5BN1** and **NP5BN2**) [56]. (b, c) CD and CPL spectra of two pairs of enantiomers for **NP5BN1** and **NP5BN2** in THF after optical resolution by HPLC. Temperature-dependent emission spectra of (d) *rac*-**NP5BN1** (λ_{ex} = 302 nm) and (e) *rac*-**NP5BN2** (λ_{ex} = 296 nm) in 2-Me-THF (5.0×10^{-5} M) (color online).

发射(λ_{em} > 650 nm)和窄的能隙(<2.0 eV) (图4c, d, 表1). 此外, 与TTM自由基相比, **P5N-TTM**和**P5B-TTM**的光稳定性和构象稳定性得到了显著提高. 这些发现都为柱[5]芳烃自由基在超分子化学(如主客体识别、手性CPL材料凝胶化)和生物成像应用中的进一步研究和应用提供了新的策略.

在化合物**P5NN**和**P5BN**中, 由于发光主要依赖于轴向π共轭基团, 限制了分子内手性的转移, 因此其g_{lum}值仅能达到10^{-4}. 为了增强CPL特性和多重响应的手性光学变化, 我们与西北师范大学联合进一步将三芳基硼(Ar_3B)与柱[5]芳烃共价耦合(图5a), 合成了一种特殊的面手性电荷转移染料**P5BB**[61]. 由于分子内

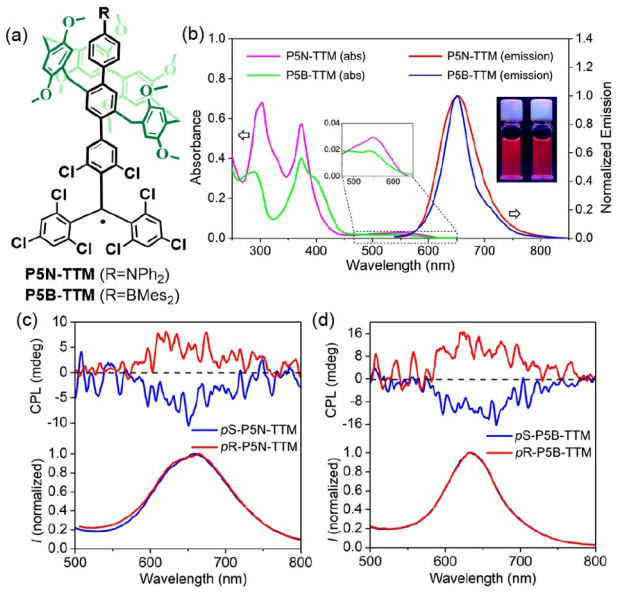


图 4 (a) **P5N-TTM**和**P5B-TTM**的结构[60]. (b) *rac*-**P5N-TTM** (λ_{ex} = 373 nm)和*rac*-**P5B-TTM** (λ_{ex} = 373 nm)在正己烷($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M)中的紫外-可见吸收和发射光谱, 插图: 365 nm紫外光下的照片. (c) *pS*/*pR*-**P5N-TTM**和(d) *pS*/*pR*-**P5B-TTM**在PMMA (5 wt%)薄膜中掺杂的CPL和发射光谱(网络版彩图)

Figure 4 (a) Structures of **P5N-TTM** and **P5B-TTM** [60]. (b) UV-vis absorption and emission spectra of *rac*-**P5N-TTM** (λ_{ex} = 373 nm) and *rac*-**P5B-TTM** (λ_{ex} = 373 nm) radicals in *n*-hexane ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M). Inset: emission photographs under 365 nm UV light. CPL and emission spectra of (c) *pS*/*pR*-**P5N-TTM** and (d) *pS*/*pR*-**P5B-TTM** measured in PMMA-doped films (5 wt%) (color online).

电荷转移的存在, **P5BB**的g_{lum}与**P5NN**和**P5BN**相比产生了增强(表1), 在液态和固态下最高可达到6.10×10^{-3}, 而且由于溶剂效应的存在, 可以通过选择不同极性的溶剂来调节CPL光谱的颜色(图5b, c). 此外, **P5BB**对氟离子的结合导致其吸收、荧光、CD和CPL图谱发生了显著的信号变化(图5d, e), 表明**P5BB**结构可以特异性检测氟离子, 且具有高灵敏度和良好的选择性等优势.

2.2 具有CPL性质的螺手性分子

螺烯通常由多环芳烃碳骨架构成, 其特殊的邻位稠合方式使分子呈螺旋状或扭曲形态, 具有不对称的结构特点. 因此, 螺烯在光学上表现出独特的性质, 如对圆偏振光的吸收和发射行为. 这些性质使得螺烯在光电子学和光学材料领域具有潜在的应用价值, 因此螺烯衍生物是一类优异的CPL活性材料分子. 本团队

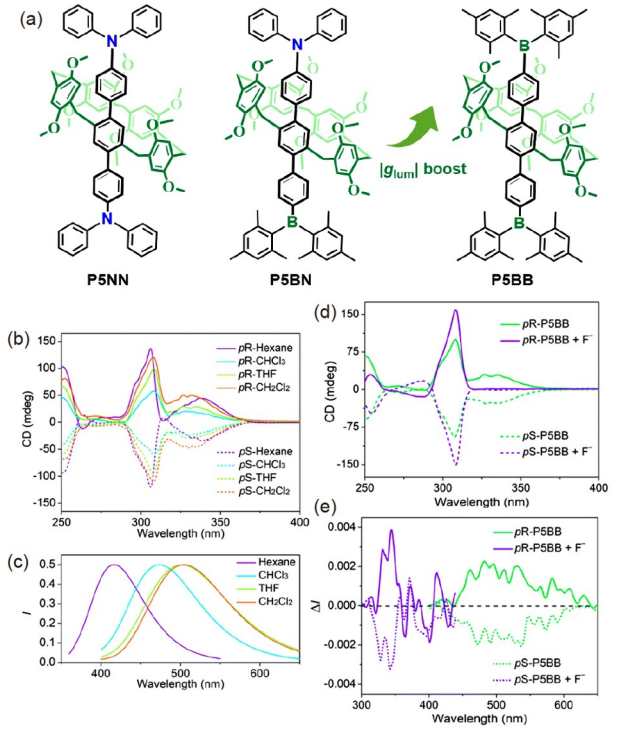


图 5　(a) 提高柱芳烃g_{lum}的研究策略[61]. **P5BB**对映体在不同溶剂(c = 5.0 × 10^{-5} mol L^{-1}, λ_{ex} = 306 nm)中的(b) CD和(c)荧光光谱. **P5BB**对映体在3.0当量F^-存在下的(d) CD和(e) CPL光谱(网络版彩图)

Figure 5　(a) Design strategy of pillararene-based planar chiral charge transfer dye with amplified g_{lum} values [61]. (b) CD, and (c) fluorescence spectra of enantiomers of **P5BB** in different solvents (c = 5.0 × 10^{-5} mol L^{-1}, λ_{ex} = 306 nm). (d) CD and (e) CPL spectral responses in the presence of 3.0 equiv. of F^- anions (color online).

和郑小燕课题组[62]于2022年通过Pd催化的Suzuki偶联反应精确控制[5]螺烯分子内的位阻效应和电子效应, 设计并合成了一系列螺手性三芳基硼化合物, 显著提高了手性发光材料的CPL性能, 为开发新型手性光电材料提供了有价值的设计策略(图6a). THF溶液中的紫外-可见吸收和荧光光谱表明, 由于分子内供体-受体之间的电荷转移(ICT)效应, 这些化合物的发射光谱显示出红移的现象. 另外, 通过异构调节在[5]螺烯的邻位和间位引入甲基和三芳基胺(Ar_3N)或缺电子的三芳基硼(Ar_3B), 成功实现了基于[5]螺烯片段手性发光材料的合成, 其中化合物**4**表现出显著增强的CPL性能(图6b, c)和较高的固体荧光量子效率(Φ_{PL} = 75%, 表2), 这是截至目前报道的手性有机硼结构中最高的g_{lum}值之一(1.24 × 10^{-2}).

2023年初, 我们和郑小燕课题组[63]通过精确控制

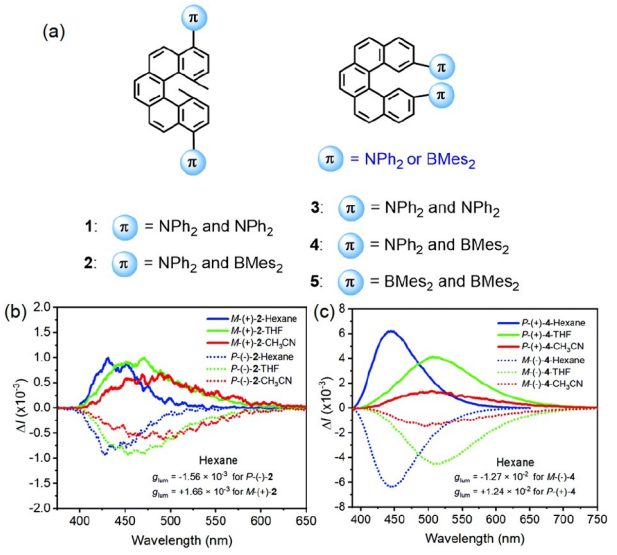


图 6　(a) **1**~**5**的结构[62]. (b) **2**和(c) **4**在正己烷、THF和CH_3CN中的*P*和*M*对映体的CPL光谱(c = 1.0 × 10^{-5} M) (网络版彩图)

Figure 6　(a) Structures of **1**–**5** [62]. CPL spectra of the *P* and *M* enantiomers for (b) **2** and (c) **4** in *n*-hexane, THF and CH_3CN (c = 1.0 × 10^{-5} M) (color online).

表 2　具有CPL性质的螺手性分子的光物理性质

Table 2　Photophysical and computational data of spirally chiral molecules with CPL properties

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{PL} (%)	g_{lum} (10^{-3})
1	310,370	457	9	0.21
2	319,368	459	9	1.56
3	307,343	452	49	6.45
4	306,337	508	75	12.4
5	330	421	10	3.8
CMC1	279,312,353	476	74	1.65
CMC2	280,310,381	504	100	1.16
CMC3	326,373,458	655	32	2.21
C	319,356,560	583	86	0.20
rac-**N7-NMes2**	278,327	430	32	3.39
rac-**N7-TTM**	327,377,659	711	50	3.57

分子结构和电子效应, 设计和合成了一系列基于[5]螺烯和三芳基硼/胺基团的扭曲π共轭的手性大环化合物**CMC1**、**CMC2**和**CMC3** (图7a). 与报道的全碳大环化合物不同, 这些主族元素掺杂的手性大环表现出不同的分子构象(即"8"字形和"钻石"形)和独特的光电性能. 这些大环化合物在溶液和固态中显示出强烈的发

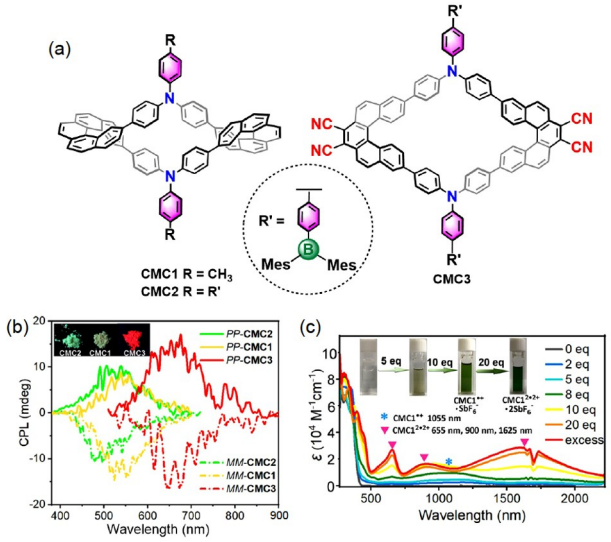


图 7 (a) 有机含硼手性大环**CMC1**、**CMC2**和**CMC3**的结构[63]. (b) **CMC1**、**CMC2**和**CMC3**的固态CPL光谱. (c) 由紫外-可见-近红外吸收光谱监测的**CMC1**与$NOSbF_6$的化学氧化过程(网络版彩图)

Figure 7 (a) Structures of organoborane chiral macrocycles **CMC1**, **CMC2** and **CMC3** [63]. (b) CPL spectra of **CMC1**, **CMC2** and **CMC3** in the film state. (c) Chemical oxidations of **CMC1** with $NOSbF_6$ monitored by UV-vis-NIR absorption spectra (color online).

光性质, 其中**CMC2**的量子效率高达100%. 通过引入三芳基硼或吸电子能力更强的CN来调节大环的电子效应, 从而通过分子内的电荷转移过程导致它们的发射和圆偏振光响应发生位移, 从**CMC1**的蓝色(λ_{em} = 476 nm)到**CMC3**的近红外区域(λ_{em} = 655 nm) (图7b, 表2). 通过CD和CPL光谱研究了这些化合物的手性光学性质. **CMC1**和**CMC2**相比于**CMC3**在固态下显示出更高的发光不对称因子和CPL亮度(**CMC2**: g_{lum} = 1.16 × 10^{-3}, 493 nm; **CMC1**: g_{lum} = 1.65 × 10^{-3}, 515 nm, 和**CMC3**: g_{lum} = 2.21 × 10^{-3}, 690 nm). **CMC1**中N位点的化学氧化提供了合成高稳定性的自由基阳离子(**CMC1**$^{\bullet+}$**SbF**$_6^-$)和单重态基态的双自由基双阳离子(**CMC1**$^{2\bullet2+}$**2SbF**$_6^-$)形成的可能性, 这也是首次报道的带有正电荷的手性大环自由基(图7c). 由此产生的双自由基通过VT-EPR和UV-vis-NIR光谱进行了表征.

近年来, 合成主族元素(N、P、O、S和B)掺杂的新型螺烯成为科学家研究的热点. 与全碳螺烯相比, 杂螺烯的光电性质会由于杂原子的引入而得到改善, 且杂环的存在会使得其含有刺激响应特性. 因此合成杂螺烯对构建结构新颖的功能性螺旋手性分子具有重要的研究意义. 与[5]螺烯不同, 随着螺旋程度的提高, [7]螺烯的手性光学性质也越稳定. 2023年初, 我们报道了一种具有新型双氮杂[7]螺烯**C** (图8a)的合成方法[64]. 这种N掺杂的多环芳烃(PAHs)结构使得该类杂螺烯在固态下表现出长波长发射和远红外的圆偏振发光(图8b, 表2). 另外, 通过密度泛函理论(DFT)计算, 我们发现, 双氮杂中心核在阳离子状态下表现出从反芳香性到芳香性的转变. 这种独特的电子结构转变可以实现从中性**C**到手性阳离子自由基(**C**$^{\bullet+}$)以及双阳离子物种(**C**$^{2+}$)的化学氧化过程(图8c). **C**的不同氧化态变化过程中芳香性与反芳香性的转换也通过核独立化学位移(NICS)和磁感应电流密度(ACID)计算得到了进一步的解释(图8d~f).

随后, 本团队[65]继续以氮杂[7]螺烯为基础, 结合开壳层双重态单自由基TTM, 通过钯催化的Buchwald-Hartwig偶联反应和亲核芳香取代反应(S_NAr), 直接合成了两种新型手性发光自由基分子**N7-BMes2**和**N7-TTM** (图9a). 研究发现, 通过在氮杂[7]螺烯骨架上引入三芳基硼和双重态TTM自由基受体, 这些分子的荧光发射不仅能够实现从蓝色(430 nm)到近红外(711 nm)区域的红移(图9b, 表2), 而且发光量子效率还得到了显著的提高, 其中**N7-TTM**的量子产率可达到50%. 这些化合物除了具有高的发光效率之外, 还表现出良好的光稳定性和手性光学性质(图9c, d), 为未来CP-OLED器件的应用提供了一定的参考价值.

最近, 本课题组[66]合成了一类新的富电子手性大环化合物(**6**和**7**), 其中分别含有多个咔唑和三苯胺单元. 大环化合物**6**由咔唑供电子基团构成, 呈"8"字形构象, 而**7**中的伪"8"字形分子手性来自π-扩展的氮杂[7]螺烯(图10a). 通过HPLC成功分离了**6**和**7**的对映异构体, 并通过CD和CPL (图10b)对其进行了表征. **7**表现出高达99%的发光量子效率(表2), 并计算出B_{CPL} = 100.2 M^{-1} cm^{-1}, 这是有机手性大环化合物报道中的最高值之一. 由于存在多个富电子基团, 这两种大环化合物都表现出丰富的氧化还原活性. 这种独特的电子性质使得它们能够在化学或电化学条件下对N位点进行连续氧化, 从而在不同氧化态下形成了一系列具有多自旋开壳结构阳离子自由基(图10c, d).

2.3 具有CPL性质的轴手性分子

轴手性也是一种常见的手性现象, 其中联二芳基

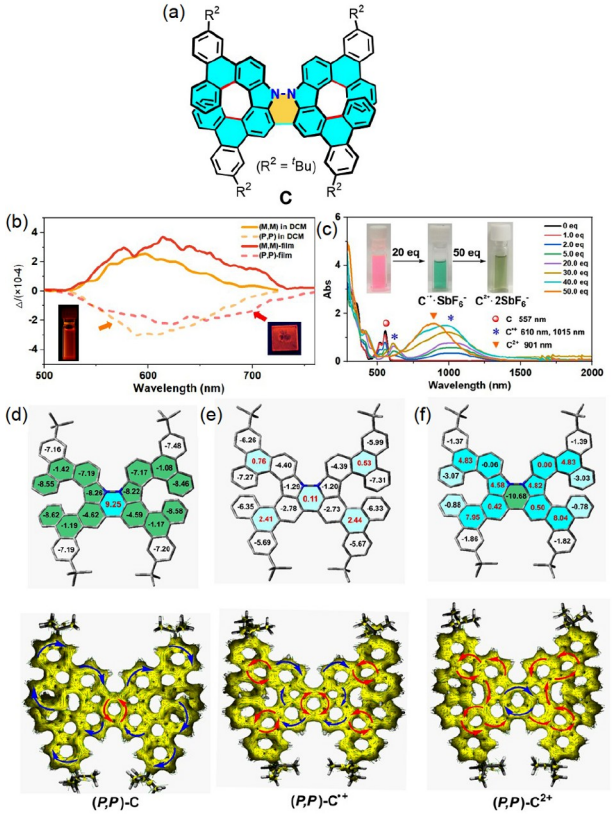


图 8　(a) **C**的结构[64]. (b) **C**在CH_2Cl_2和固态下的CPL光谱. 插图: 365 nm紫外灯下的照片. (c) UV-Vis-NIR光谱监测不同量$NOSbF_6$对(*P*,*P*)-**C** (c = 5 × 10^{-3} M, CH_2Cl_2/CH_3CN)的化学氧化作用. 插图: 加入$NOSbF_6$后的溶液照片. (d) 中性(*P*,*P*)-**C**, (e) 自由基(*P*,*P*)-$\mathbf{C}^{\bullet+}$和(f) 双阳离子(*P*,*P*)-$\mathbf{C}^{2+}$的ACID (B3LYP/6-31G(d))与NICS(0) (B3LYP-D3/6-311G(2d,p)) (网络版彩图)

Figure 8　(a) Structure of **C** [64]. (b) CPL spectra both in CH_2Cl_2 and in the film state. Inset: photographs under 365 nm UV lamp. (c) Chemical oxidations of (*P*,*P*)-**C** (c = 5 × 10^{-3} M, CH_2Cl_2/CH_3CN) with different amounts of $NOSbF_6$ monitored by UV-Vis-NIR absorption spectra. Inset: photographs of solutions after addition of $NOSbF_6$. Nucleus independent chemical shift (NICS(0), B3LYP-D3/6-311G(2d,p)) and anisotropy of the induced current density (ACID, B3LYP/6-31G(d)) calculated for (d) neutral (*P*,*P*)-**C** and (e) radical (*P*,*P*)-$\mathbf{C}^{\bullet+}$ and (f) dication (*P*,*P*)-$\mathbf{C}^{2+}$ (color online).

作为轴手性结构中最具代表性的经典骨架，因其较强的紫外吸收和共轭结构的存在使得其在化学、材料和光电子学等领域具有广泛的研究价值. 2021年底, 我们通过一种新的设计策略，在等效的手性骨架中引入有机硼来增强联二萘的旋光性质(图11a)，采用电子给体(Ar_3N)或受体(Ar_3B)对联二萘骨架进行官能团化，先后合成了一系列基于联二萘的衍生物(**MeBTT**, **MeBTB**, ***p*-BTT**, ***p*-BTB**, ***m*-BTT**和***m*-BTB**)[67]. 这些化合物在溶液中展现出高达100%的量子效率(Φ_{PL}, DCM)，并且固态下也具有非常强的光致发光现象($\Phi_{PL,\ solid}$ = 21%~59%). 研究发现，空间上更为受限的***m*-BTT**和***m*-BTB**在圆偏振发光方面表现出比***p*-BTT**和***p*-BTB**更优越的旋光性质，它们在溶液中的发光不对称因子从10^{-4}增加到10^{-3}数量级(表3). 此外，通过在联二萘基团上进行双重修饰，引入电子给体-受体电荷转移单元，也导致了CPL活性的改善(图11b)，通过TD-DFT激发态计算(包括电、磁跃迁偶极矩，以及偶极矢量之间的夹角($\theta_{\mu,m}$))对该现象进行了合理解释.

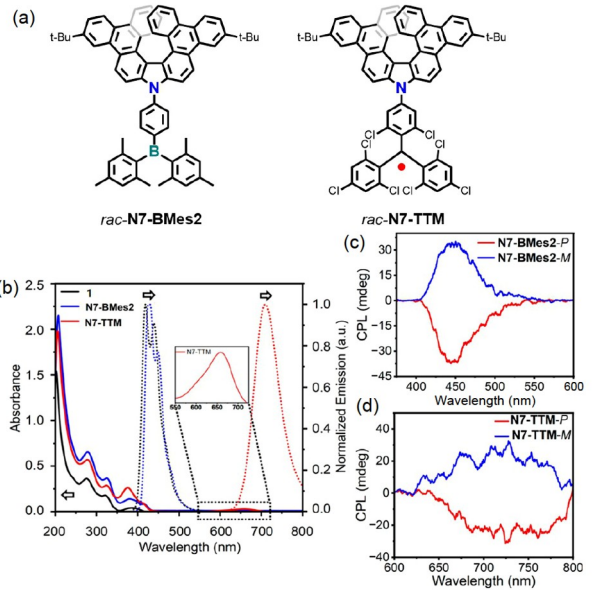


图 9　(a) **N7-BMes2**和**N7-TTM**的结构[65]. (b) **1**、**N7-BMes2**和**N7-TTM**在正己烷(c = 1.0 × 10^{-5} M)中的紫外-可见吸收(实线)和发射(虚线, λ_{ex} = 377 nm)图谱; (c, d) **N7-BMes2** (CH_2Cl_2, 上部分)和**N7-TTM**(正己烷, 下部分)对映体的CPL光谱(网络版彩图)

Figure 9　(a) Structures of **N7-BMes2** and **N7-TTM** [65]. (b) UV-vis absorption (solid lines) and emission (dashed lines; λ_{ex} = 377 nm) spectra of **1**, **N7-BMes2**, and **N7-TTM** in *n*-hexane (c = 1.0 × 10^{-5} M). (c, d) CPL spectra of enantiomers for **N7-BMes2** (in CH_2Cl_2, top) and **N7-TTM** (in *n*-hexane, down) (color online).

2022年，我们将B原子引入联二萘衍生物(**HPy**和**BPy**)中合成了两个轴向手性分子(**HBN**和**BBN**)[68]. 通过将氮硼烷与联二萘融合，形成具有B-N给体-受体键的杂原子掺杂的多环芳烃(图12a)，这些B-N路易斯酸碱对作为优异的荧光基团，掺杂在轴手性联二萘基团上，能够在溶液和固态中调节手性光学性质(表3)，且在固态下的发射强度得到了显著增强(图12b). 将B/N路易斯酸碱对引入联二萘骨架，不仅显著提高了其发射性能，而且保持了优异的手性光学性能，表明这些

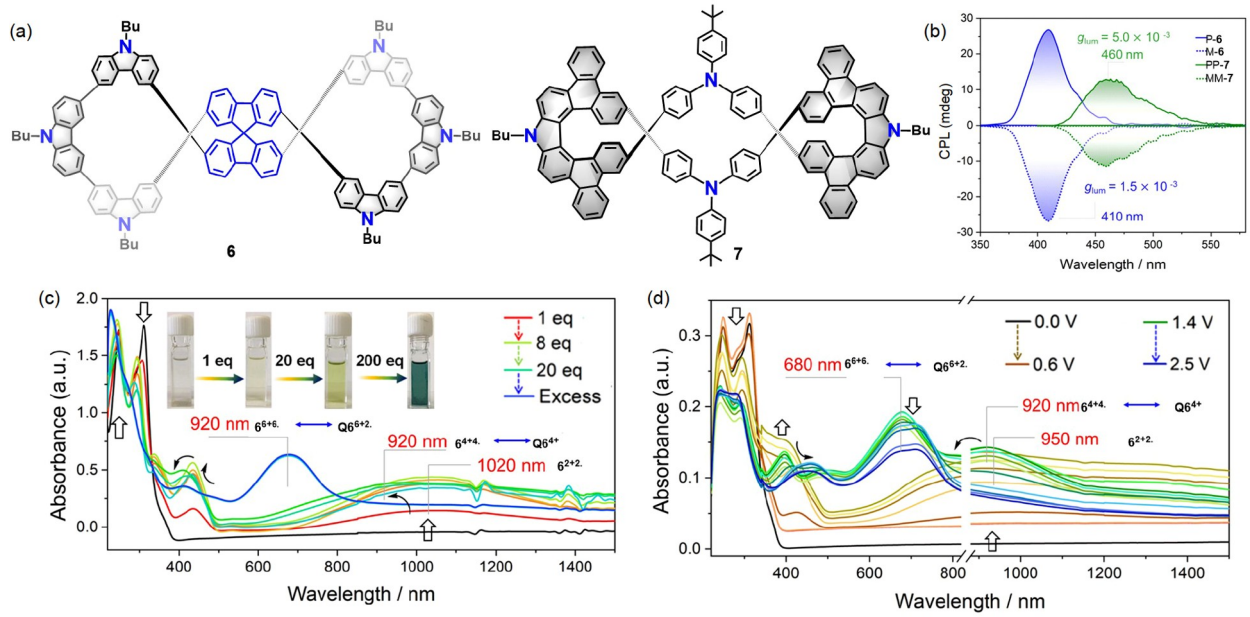


图 10 (a) 富电子大环**6**和**7**的结构[66]. (b) **6**和**7**在298 K下, CH_2Cl_2中的CPL光谱(1.0×10^{-5} M). (c) 对**6** ($c = 5 \times 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2/CH_3CN)用不同当量$NOSbF_6$化学氧化, 通过UV-vis-NIR吸收光谱监测. 插图: 加入$NOSbF_6$后的溶液照片. (d) 在施加扫描电压(0~2.5 V)时对**6**在CH_2Cl_2中进行氧化, 通过光谱电化学测量监测了原位UV-vis-NIR光谱(网络版彩图)

Figure 10 (a) Structures of the electron-rich macrocycles **6** and **7** [66]. (b) Circularly polarized luminescence spectra (1.0×10^{-5} M) in CH_2Cl_2 at 298 K of **6** and **7**. (c) Chemical oxidations of **6** ($c = 5 \times 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2/CH_3CN) with different amounts of $NOSbF_6$ monitored by UV-vis-NIR absorption spectra. Inset: photographs of solutions after the addition of $NOSbF_6$. (d) *In situ* UV/Vis-NIR spectra monitored by spectroelectrochemical measurements in CH_2Cl_2 upon the oxidation of **6** at increased scan potentials (0–2.5 V) (color online).

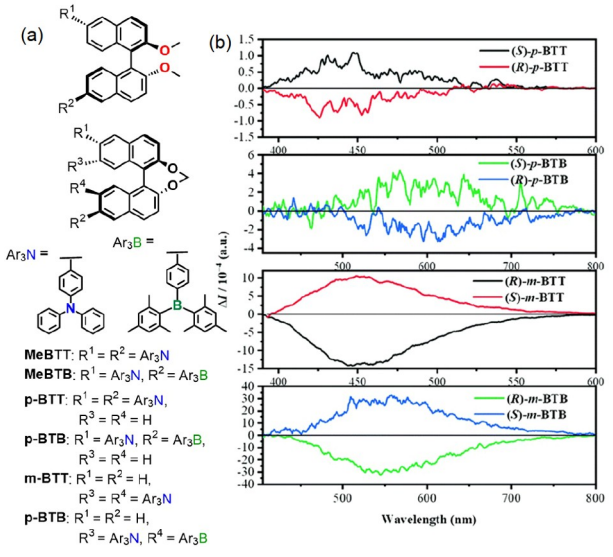


图 11 (a) **MeBTT**, **MeBTB**, ***p*-BTT**, ***p*-BTB**, ***m*-BTT**和***m*-BTB**的化学结构[67]. (b) ***p*-BTT**, ***p*-BTB**, ***m*-BTT**和***m*-BTB**手性拆分后在CH_2Cl_2 ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M)溶液中, 298 K下测得的CPL光谱(网络版彩图)

Figure 11 (a) The chemical structures of **MeBTT**, **MeBTB**, ***p*-BTT**, ***p*-BTB**, ***m*-BTT** and ***m*-BTB** [67]. (b) CPL spectra of enantiomers for ***p*-BTT**, ***p*-BTB**, ***m*-BTT** and ***m*-BTB** after optical resolution in CH_2Cl_2 ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) at 298 K (color online).

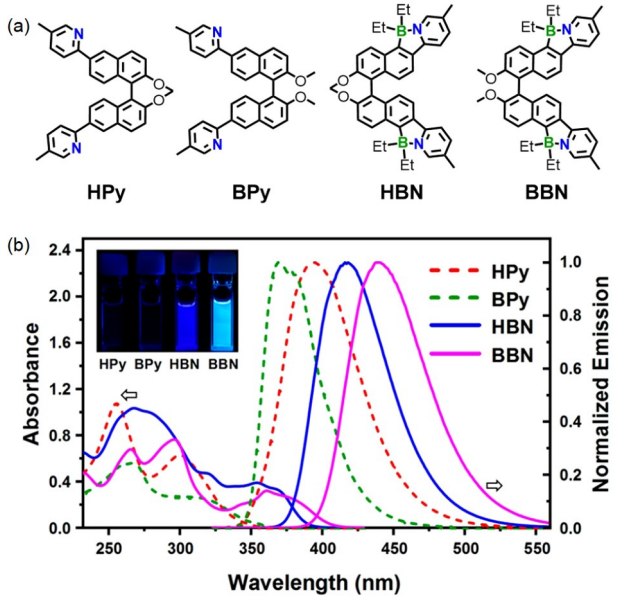


图 12 (a) **HPy**、**BPy**、**HBN**和**BBN**的化学结构[68]. (b) 在THF (1.0×10^{-5} M)中的紫外-可见吸收和发射光谱(λ_{ex} = 300 nm) (网络版彩图)

Figure 12 (a) The chemical structures of **HPy**, **BPy**, **HBN** and **BBN** [68]. (b) UV-vis absorption and emission spectra (λ_{ex} = 300 nm) in THF (1.0×10^{-5} M) (color online).

新材料在手性发光器件领域具有较大潜力.

2023年, 我们和李全松团队[69]通过在联二萘的6,6′-或7,7′-位引入B/N掺杂的芳基基团, 合成了两类轴手性B/N杂环化合物, 形成了准“8”字型(**BDN1**、**BDB1**)和方形(**BXN1**、**BXB1**)构象(图13a). 经过CD和CPL光谱的测定(图13b, c), 发现它们的吸收和发射不对称因子均在10^{-4}~10^{-3}范围内, 其中供体三芳基胺或受体三芳基硼的引入大大增加了其荧光量子效率(表3). 我们初步证明, 与方形构象的大环相比, 准“8”字型大环分子具有更高的消旋能垒, 因此表现出更为优异的构型稳定性.

3　总结与展望

近年来, 随着3D显示技术、生物成像、手性识别和信息加密等多个领域的蓬勃发展, 圆偏振发光材料的潜在应用受到了业界的广泛关注. 在这些应用中, 发光不对称因子是衡量CPL材料手性特性的关键指标. 我们在该综述中总结了本课题组在圆偏振发光分子领域的最新研究进展, 涵盖了具有轴向、螺旋和平面手性骨架的各类分子, 从合成策略、分子结构设计, 以及它们独特的光学性质等方面进行了详细的探讨.

尽管对于圆偏振发光分子的研究已经取得了显著进展, 但仍存在一些挑战. 首先, 提升圆偏振发光分子的量子效率和g_{lum}值, 仍是当前研究的核心任务. 众多研究表明, 开链手性分子通过超分子组装形成高度有序的螺旋结构, 可以有效提高发光不对称因子. 为了进一步提升手性光学性质, 我们可以在未来手性系统的研究中考虑以下3种策略: (1) 构建具有主客体特性的超分子聚合物; (2) 设计基于大环结构的金属配位聚合物; (3) 开发多电荷的超分子手性大环. 从器件材料CP-OLED的需求出发, 应设计合成高性能的固态圆偏振发光材料, 因此, 具有AIE性质的手性大环有望发挥重要作用.

最后, 跨学科的合作将是未来研究的关键, 物理、化学、材料科学以及生物学的交叉融合将推动圆偏振发光分子的应用从实验室走向实际生活. 本综述不仅初步展示了本课题组在圆偏振发光材料研究方面的最新进展, 而且我们认为将手性光学与超分子化学整合到B/N主族大环化合物中具有较高的研究价值. 因此, 希望通过深入探讨, 进一步激发同行和广大读者的研究兴趣. 这种跨学科的融合视角将为CPL材料的设计和应用提供全新的思路, 推动该领域向更深层次发展.

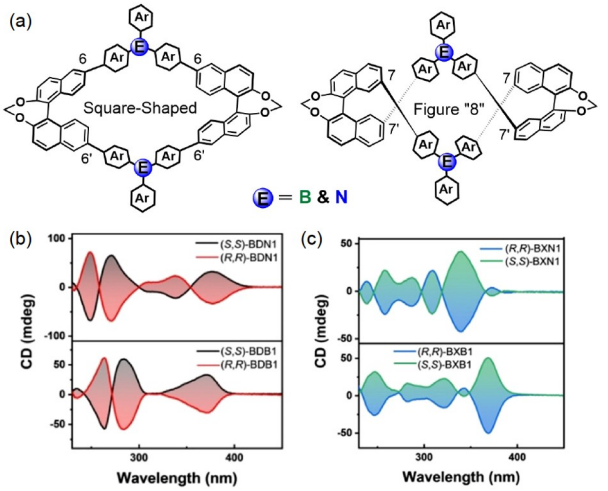


图 13　(a) 8字形B/N掺杂大环(**BDN1**, **BDB1**)和方形大环(**BXN1**, **BXB1**)的结构[69]. (b, c) CH_2Cl_2 (c = 1.0 × 10^{-5} M)中手性大环对映体在298 K, N_2氛围下的CD谱图(网络版彩图)

Figure 13　(a) Structures of the figure-of-eight B/N-doped macrocycles (**BDN1**, **BDB1**) and square-shaped ones (**BXN1**, **BXB1**) [69]. (b, c) CD spectra of enantiomers of chiral macrocycles in CH_2Cl_2 (c = 1.0 × 10^{-5} M) under N_2 at 298 K (color online).

表 3　具有CPL性质的轴手性分子的光物理性质

Table 3　Photophysical and computational data of axially chiral molecules with CPL properties

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{PL} (%)	g_{lum} (10^{-3})
6	245,310	425	26	1.50
7	340,438	480	99	5.00
MeBTT	335	422	21	–
MeBTB	342	424	23	–
P-BTT	338	441	26	0.20
P-BTB	332	445	28	0.50
m-BTT	336	453	59	1.89
m-BTB	332	460	30	5.67
Hpy	256,300	386	29	1.60
Bpy	266,314	364	33	0.64
HBN	266,355	413	55	0.35
BBN	300,360	429	53	0.37
BDN1	334	445	81	2.70
BDB1	363	435	53	0.78
BXN1	346	449	82	0.39
BXB1	358	436	81	4.08

致谢 感谢北京理工大学分析测试中心.

参考文献

1 Brandt JR, Salerno F, Fuchter MJ. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0045
2 Hu M, Feng HT, Yuan YX, Zheng YS, Tang BZ. *Coord Chem Rev*, 2020, 416: 213329–213363
3 Han B, He XH, Liu YQ, He G, Peng C, Li JL. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 1522–1586
4 Li T, Zhu X, Ouyang G, Liu M. *Mater Chem Front*, 2023, 7: 3879–3903
5 Wang JQ, Han XN, Han Y, Chen CF. *Chem Commun*, 2023, 59: 13089–13106
6 Heffern MC, Matosziuk LM, Meade TJ. *Chem Rev*, 2014, 114: 4496–4539
7 Han J, Duan P, Li X, Liu M. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9783–9786
8 Zhang DW, Li M, Chen CF. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1331–1343
9 Song F, Zhao Z, Liu Z, Lam JWY, Tang BZ. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 3284–3301
10 Sang Y, Han J, Zhao T, Duan P, Liu M. *Adv Mater*, 2020, 32: 1900110–1900142
11 Liu Z, Ren J, Li P, Niu L, Liao Q, Zhang S, Yang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202214211
12 Yang D, Han J, Liu M, Duan P. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805683–1805688
13 Zhao T, Han J, Jin X, Liu Y, Liu M, Duan P. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4978–4982
14 Riehl JP, Richardson FS. *Chem Rev*, 1986, 86: 1–16
15 Cei M, Di Bari L, Zinna F. *Chirality*, 2023, 35: 192–210
16 Li B, Li Y, Chan MHY, Yam VWW. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 21676–21684
17 Schnable D, Schley ND, Ung G. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 10718–10722
18 Ouyang G, Rühe J, Zhang Y, Lin M, Liu M, Würthner F. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202206706
19 Schellman JA. *Chem Rev*, 1975, 75: 323–331
20 Arrico L, Di Bari L, Zinna F. *Chem Eur J*, 2021, 27: 2920–2934
21 Sawada Y, Furumi S, Takai A, Takeuchi M, Noguchi K, Tanaka K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4080–4083
22 Oyama H, Akiyama M, Nakano K, Naito M, Nobusawa K, Nozaki K. *Org Lett*, 2016, 18: 3654–3657
23 Wang Y, Li X, Li F, Sun WY, Zhu C, Cheng Y. *Chem Commun*, 2017, 53: 7505–7508
24 Zhao WL, Li M, Lu HY, Chen CF. *Chem Commun*, 2019, 55: 13793–13803
25 Jiménez JR, Doistau B, Cruz CM, Besnard C, Cuerva JM, Campaña AG, Piguet C. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 13244–13252
26 Ma K, Chen W, Jiao T, Jin X, Sang Y, Yang D, Zhou J, Liu M, Duan P. *Chem Sci*, 2019, 10: 6821–6827
27 Carr R, Evans NH, Parker D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7673–7686
28 Zhou Y, Li H, Zhu T, Gao T, Yan P. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19634–19643
29 Hu SJ, Guo XQ, Zhou LP, Yan DN, Cheng PM, Cai LX, Li XZ, Sun QF. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 4244–4253
30 Peeters E, Christiaans MPT, Janssen RAJ, Schoo HFM, Dekkers HPJM, Meijer EW. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9909–9910
31 Satrijo A, Meskers SCJ, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9030–9031
32 Zhang L, Wang T, Shen Z, Liu M. *Adv Mater*, 2016, 28: 1044–1059
33 Wang L, Yin L, Zhang W, Zhu X, Fujiki M. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13218–13226
34 Oki O, Kulkarni C, Yamagishi H, Meskers SCJ, Lin ZH, Huang JS, Meijer EW, Yamamoto Y. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 8772–8779
35 Fan H, Li K, Tu T, Zhu X, Zhang L, Liu M. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202200727
36 Yang D, Duan P, Liu M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9357–9361
37 Stępień M, Gońka E, Żyła M, Sprutta N. *Chem Rev*, 2017, 117: 3479–3716
38 Su X, Bartholome TA, Tidwell JR, Pujol A, Yruegas S, Martinez JJ, Martin CD. *Chem Rev*, 2021, 121: 4147–4192
39 Wang XY, Zhuang FD, Wang RB, Wang XC, Cao XY, Wang JY, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3764–3767
40 Ando N, Yamada T, Narita H, Oehlmann NN, Wagner M, Yamaguchi S. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 9944–9951
41 Shi Y, Zeng Y, Kucheryavy P, Yin X, Zhang K, Meng G, Chen J, Zhu Q, Wang N, Zheng X, Jäkle F, Chen P. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61:

e202213615
42 Huang Z, Wang S, Dewhurst RD, Ignat′ev NV, Finze M, Braunschweig H. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8800–8816
43 Guo J, Yang Y, Dou C, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 18272–18279
44 Li JK, Chen XY, Guo YL, Wang XC, Sue ACH, Cao XY, Wang XY. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 17958–17963
45 Guo W, Zhao W, Tan K, Li M, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202401835
46 Wang M, Zhao C. *Chem Record*, 2022, 22: e202100199
47 Sun Z, Liu J, Yuan D, Zhao Z, Zhu X, Liu D, Peng Q, Zhao C. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4840–4846
48 Zhang MY, Li ZY, Lu B, Wang Y, Ma YD, Zhao CH. *Org Lett*, 2018, 20: 6868–6871
49 Ogoshi T, Kanai S, Fujinami S, Yamagishi T, Nakamoto Y. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5022–5023
50 Xue M, Yang Y, Chi X, Zhang Z, Huang F. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1294–1308
51 Strutt NL, Zhang H, Schneebeli ST, Stoddart JF. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2631–2642
52 Ogoshi T, Yamagishi T, Nakamoto Y. *Chem Rev*, 2016, 116: 7937–8002
53 Wu JR, Wu G, Yang YW. *Acc Chem Res*, 2022, 55: 3191–3204
54 Kato K, Fa S, Ogoshi T. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202308316
55 Chen J, Yin X, Wang B, Zhang K, Meng G, Zhang S, Shi Y, Wang N, Wang S, Chen P. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11267–11272
56 Chen JF, Yin X, Zhang K, Zhao Z, Zhang S, Zhang N, Wang N, Chen P. *J Org Chem*, 2021, 86: 12654–12663
57 Mayorga Burrezo P, Jiménez VG, Blasi D, Ratera I, Campaña AG, Veciana J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16282–16288
58 Liu C, Hamzehpoor E, Sakai-Otsuka Y, Jadhav T, Perepichka DF. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 23030–23034
59 Cho E, Coropceanu V, Brédas JL. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 17782–17786
60 Chen JF, Tian G, Liu K, Zhang N, Wang N, Yin X, Chen P. *Org Lett*, 2022, 24: 1935–1940
61 Chen JF, Gao QX, Liu L, Chen P, Wei TB. *Chem Sci*, 2023, 14: 987–993
62 Zhao F, Zhao J, Wang Y, Liu HT, Shang Q, Wang N, Yin X, Zheng X, Chen P. *Dalton Trans*, 2022, 51: 6226–6234
63 Zhao F, Zhao J, Liu H, Wang Y, Duan J, Li C, Di J, Zhang N, Zheng X, Chen P. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 10092–10103
64 Li C, Zhang C, Li P, Jia Y, Duan J, Liu M, Zhang N, Chen P. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202302019
65 Duan J, Shi Y, Zhao F, Li C, Duan Z, Zhang N, Chen P. *Inorg Chem*, 2023, 62: 15829–15833
66 Shi Y, Li C, Di J, Xue Y, Jia Y, Duan J, Hu X, Tian Y, Li Y, Sun C, Zhang N, Xiong Y, Jin T, Chen P. *Angew Chem Int Ed*, 2024, e202402800
67 Zhang K, Zhao J, Zhang N, Chen JF, Wang N, Yin X, Zheng X, Chen P. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 1816–1824
68 Tian G, Chen JF, Zhang K, Shi Y, Li C, Yin X, Liu K, Chen P. *Inorg Chem*, 2022, 61: 15315–15319
69 Zhang K, Hao M, Jin T, Shi Y, Tian G, Li C, Ma H, Zhang N, Li Q, Chen P. *Chem Eur J*, 2024, 30: e202302950

Research progress in organic B/N-doped circularly polarized luminescent chiral molecules: synthesis, structure, and photophysical properties

Yuting Xue, Cuiping Sun, Pangkuan Chen*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology of China, Beijing 102488, China
**Corresponding author (email: pangkuan@bit.edu.cn)*

Abstract: Circularly polarized luminescent (CPL) molecules, as a special class of chiral luminescent materials, have shown tremendous potential for applications in materials science, optical sensing, information encryption, and biological imaging in recent years. The doping with main-group elements has emerged as an effective strategy to regulate the chiroptical properties. This minireview aims to explore the impact of main-group element doping on the structure and properties of CPL molecules, with a focus on the B/N-containing chiral organic systems. Here, we will provide a brief overview of the research that has recently been conducted in our group based on the structures of axial, helical, and planar chiral frameworks. The relationship between molecular structures and the unique chiroptical properties will be discussed.

Keywords: circularly polarized luminescence, chirality, organoborane

doi: 10.1360/SSC-2024-0063