

手性共轭有机三芳基硼(Ar₃B)发光材料研究进展

李艳秋 贾亚薇 陈磅宽*

(北京理工大学化学与化工学院 北京市光电转换材料重点实验室 北京 102488)

摘要 手性 π -共轭材料通常展现出优异的光物理性质以及稳定的手性特性, 在有机光电材料领域具有广泛的应用。由于三芳基硼(Ar₃B)独特的电子特性将三芳基硼骨架嵌入到手性 π -共轭体系中, 使其体系展现出优异的手性光学特性, 形成手性共轭有机三芳基硼材料, 在化学和材料科学领域均引起广泛关注。首先介绍了手性共轭有机三芳基硼材料领域的基本概念。接着, 根据手性来源, 分别从轴手性、螺旋手性、面手性以及中心手性讨论了手性共轭三芳基硼材料的合成策略、结构特性, 并深入探讨了这些材料在吸收、发射、荧光量子效率等手性光电性质和应用方面的最新进展, 这些特性对于手性有机光电器件的性能至关重要。最后, 对当前研究中的挑战和未来发展趋势进行了展望, 合理预期了手性共轭有机三芳基硼材料的发展潜力和应用前景。

关键词 三芳基硼; 手性; 圆偏振发光

Recent Progress of Chiral Conjugated Organic Triarylboron (Ar₃B) Luminescent Materials

Li, Yanqiu Jia, Yawei Chen, Pangkuan*

(Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488)

Abstract The chiral π -conjugated materials typically exhibit excellent photophysical properties and stable chiral characteristics, which have a wide range of applications in the field of organic optoelectronic materials. Due to the unique electronic properties of triarylboron (Ar₃B), incorporating this framework into chiral π -conjugated systems results in systems with superior chiroptical properties, forming chiral conjugated organic triarylboron materials, and has attracted widespread attention in both chemistry and materials science. This review first introduces the basic concepts in the field of chiral conjugated organic triarylboron materials. Then, the synthetic strategies, structural characteristics of chiral conjugated triarylboron materials based on the source of chirality, including axial chirality, helical chirality, planar chirality, and central chirality are discussed. It also delves into the latest advances in these materials absorption spectrum, emission spectrum, fluorescence quantum efficiency, and other chiroptical optoelectronic properties, which are crucial for the performance of chiral organic optoelectronic devices. Finally, the current challenges and future development trends of chiral conjugated organic triarylboron materials are discussed, and the potential application of this material is reasonably anticipated.

Keywords triarylboron; chirality; circularly polarized luminescence

主族杂原子(如: B、N、S、P)嵌入 π -共轭结构中是构筑独特电子和光物理性质的新型 π -共轭材料的有效策略^[1]。与全碳 π -共轭骨架相比, 杂原子掺杂策略通过改变电子结构进而调控分子的光电特性。此外, 杂原子自身特有的性质也会赋予有机共轭材料更为独特的功能和用途^[2]。

硼(Boron, 元素符号为 B)在元素周期表中位于第二周期第IIIA族, 是第IIIA族中唯一的非金属元素^[3]。硼

原子的价电子结构为 $2s^2 2p^1$, 具有一个空的 $2p$ 轨道, 硼是常见的杂原子中唯一能够为 π -共轭体系提供空 p 轨道的杂原子, 并与碳阳离子互为等电子体, 正是这一特性赋予了其独特的电子结构和立体空间特征^[4]。有机硼化合物中, 硼原子以三配位或四配位的形式存在, 三取代有机硼是一种典型的受体基团, 不仅可以有效地调整 π -共轭系统的电子结构^[5], 还可以与电子给体产生较大的电子偶极^[6], 促进分子内给体与受体间的电荷转移

* Corresponding author. E-mail: pangkuan@bit.edu.cn

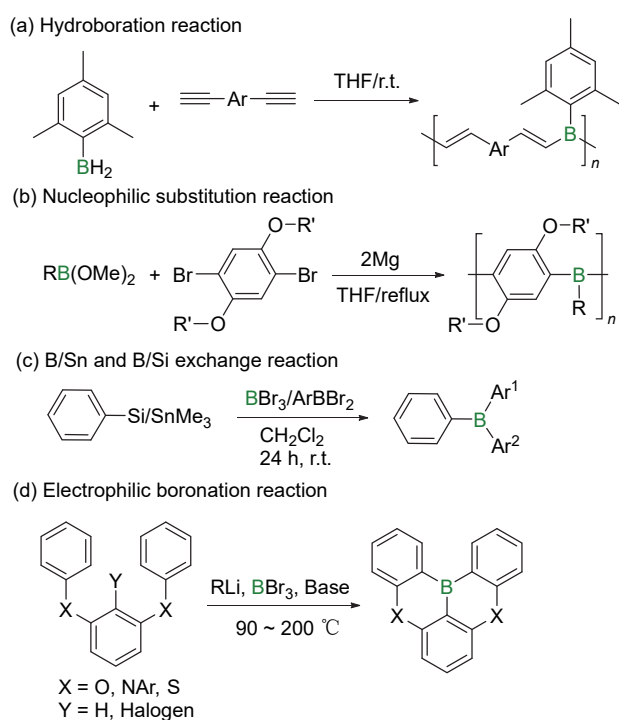
Received September 20, 2024; revised October 29, 2024; published online November 20, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22271013, 21772012).

国家自然科学基金(Nos. 22271013, 21772012)资助项目。

(Charge Transfer, CT), 在有机发光二极管以及刺激响应材料等领域有着广泛的应用前景^[7].

随着有机光电功能材料领域的快速发展, 近年来, 三芳基硼 π -共轭材料引起了许多科研工作者的广泛关注和研究^[8], 三芳基硼的合成方法也得到了一定的发展 (Scheme 1). 由于硼原子空的 $2p$ 轨道与 π -共轭骨架产生 p - π^* 共轭作用, 使三芳基硼具有很强的电子接受能力^[9] (图 1a 与 1b). 因此, 将三芳基硼嵌入到有机 π -共轭结构中, 通过调控电子结构实现对分子的光物理性质、氧化还原行为、前线分子轨道能级以及基态偶极矩的调控, 使得三芳基硼化合物具有独特的光电性质^[10-15]. 此外, 三芳基硼可以和路易斯碱、亲核试剂发生相互作用, 在催化、探针、有机光电材料、化学传感、光敏材料和药物开发等领域存在广泛的应用价值^[16-17]. 然而, 也正因为三芳基硼的路易斯酸性特性 (图 1c), 导致硼中心易与空气中的水等发生反应^[18-20]. 因此, 通常在硼中心位置引入大位阻保护基团, 如 2,4,6-三甲基苯基 (简称 Mes) 以及 2,4,6-三异丙基苯基 (简称 Tip), 进一步增强硼原子中心的化学稳定性^[21-22].



图式 1 三芳基硼有机化合物的常用合成方法小结

Scheme 1 A summary of common synthesis methods for triarylborane organic compounds

手性在自然界中是普遍存在的, 其意指一个物体不能和它的镜像完全重合^[23-24]. 手性分子如蛋白质、核酸、核糖核苷酸等是生物系统的基本成分, 在生理过程中起着至关重要的作用. 手性是微观小分子和宏观物质的基

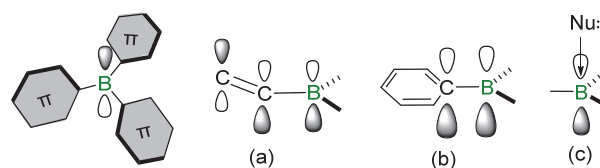


图 1 三芳基硼化合物的结构示意图; (a, b) B_{sp^2} 中心的 p - π 共轭, 以及 (c) 三取代硼中心 (B_{sp^2}) 的亲核攻击

Figure 1 Schematic presentation of triarylboranes; (a, b) p - π conjugation of B_{sp^2} centres, and (c) nucleophilic attack of trisubstituted boron atom (B_{sp^2})

本属性, 也是立体化学和生物化学的一个重要概念^[25-26]. 手性的引入, 可以显著改变分子的物理化学性质, 包括溶解性、稳定性、光学活性和生物活性等, 特别是能够发射偏振光的手性材料, 在信息存储^[27]、量子计算^[28]、自旋电子器件^[29]、生物探针^[30]等方面具有潜在应用. 因此, 研究和开发新型手性分子对于推动科学进步和技术创新具有重要意义. 发光不对称因子 (g_{lum}) 和荧光量子效率 (Photoluminescence Quantum Yield, PLQY) 是衡量手性光学材料的两个重要指标. 发光不对称因子的计算公式为 $g_{lum} = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$, 其中 I_L 和 I_R 分别代表左旋和右旋圆偏振发光强度, 并且 g_{lum} 大小处于 -2 和 $+2$ 之间, 负值和正值分别表示右旋和左旋.

圆偏振发光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL) 是指手性发光材料或非手性发光材料在手性环境下发出有差异的左圆偏振或右圆偏振光的现象, 可以应用于 3D 显示、信息存储与处理、CPL 激光器以及不对称光化学反应等重要领域^[31]. 它不仅能直观地反映手性发光物质的激发态结构信息, 也可以为手性的产生、传递和放大的机理提供检测方法^[32]. 由于圆偏振光对人眼伤害小, 有诸多潜在应用, 如信息加密、3D 显示、生物成像、激光器等领域, 使得圆偏振光近年来受到了越来越多的关注^[33]. 近年, CPL 材料得到了快速发展, 将硼原子引入手性骨架中, 制备具有手性发光性质的有机硼化合物是构筑优异 CPL 材料的重要方法.

1 手性共轭三芳基硼的研究概览

共轭体系通过 π -电子的离域, 赋予材料优异的电荷传输能力和光吸收性能. 将手性引入共轭体系, 不仅可以丰富材料的化学多样性, 还可以通过对手性中心的调控, 实现材料光电性质的精细调节.

利用三芳基硼优异的荧光性能和独特的空间结构, 将三芳基硼结构与手性 π -共轭骨架结合形成手性共轭有机三芳基硼材料^[34], 是构筑具有优异 CPL 性质材料的一种有效途径, 设计合成手性共轭三芳基硼化合物不仅能够为该领域提供新的合成策略, 还能够为开发新型

手性发光材料开辟新途径^[35].

有机小分子按照其手性来源被分为轴手性、螺旋手性、面手性以及中心手性等. 下面我们分别围绕这四类手性对手性三芳基硼化合物展开介绍.

1.1 轴手性三芳基硼化合物的研究概况

轴手性是多个基团围绕中心轴排列, 基团之间的排列方式阻止了轴的旋转, 从而打破了分子的对称性, 使得分子无法与其镜像重合, 从而产生手性^[36-37]. 联芳基衍生物是一类经典的轴手性分子, 本身具有 π -共轭结构, 因此在无需修饰的情况下就展现出圆偏振发光性质. 在联芳基骨架上引入荧光基团可以进一步得到具有优异发光特性的 CPL 分子^[38].

由于易于合成、成本低廉以及优异的发光性能等特点, 联二萘衍生物已得到广泛研究. 通过将三芳基硼引入轴手性骨架, 即可合成具有轴手性的有机硼化合物. 2019 年, 赵翠华课题组^[39]将胺基和三芳基硼分别作为电子给体和受体引入到 1,1'-联萘的 2,2'位和 6,6'位, 合成了 2 例手性三芳基硼联二萘化合物 **1-1** 和 **1-2**(图 2a). 三芳基硼带来的电子效应以及联二萘的手性骨架赋予该结构独特的光物理性质(图 2b). 研究发现, 该骨架能够通过选择不同的氨基来实现温敏荧光双发射和可切换的圆偏振发光. 当氨基为位阻小的 *N,N*-二甲氨基时, 化

合物 **1-1** 在极性溶剂中具有温敏荧光双发射, 在低温下呈现橘黄色荧光, 当温度逐渐增加, 荧光发射峰蓝移至蓝色荧光; 当氨基为大位阻的 *N,N*-二苯氨基时, 化合物 **1-2** 可以进行手性拆分, 且在溶液态和固态均表现出强的荧光发射. 此外, 该化合物的 CPL 信号与溶剂极性存在一定的依赖性, 随着溶剂极性的增加, CPL 最大发射峰红移且方向发生反转, 这是由于二苯胺与二米基硼之间的分子内电荷转移引起的. 当对光学纯的化合物 **1-2** 加入 F^- 后(图 2c), CPL 信号蓝移并且强度增强, g_{lum} 的数量级从 10^{-3} 增加到 10^{-2} (表 1). 该现象是因为加入的 F^- 与硼发生了配位, 破坏了分子内电荷转移. 这是第一例同时具备溶剂和氟离子响应的 CPL 有机小分子手性开关, 为后续设计具有特定光物理性质的新型手性有机分子提供了重要的结构基础和策略.

表 1 轴手性分子的光物理性质

Table 1 Photophysical properties of axially chiral molecules

Compound	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	$\Phi_{PL}/\%$	$ g_{lum} (\times 10^{-3})$
1-2	396 ^a	472	58	1.53
2-2	332 ^b	445	15	0.36
3-2	358 ^b	436	81	1.30
4-2	—	459	91	—

The absorption spectrum peaks recorded in 1×10^{-5} mol/L of ^a cyclohexane solution and ^b dichloromethane solution.

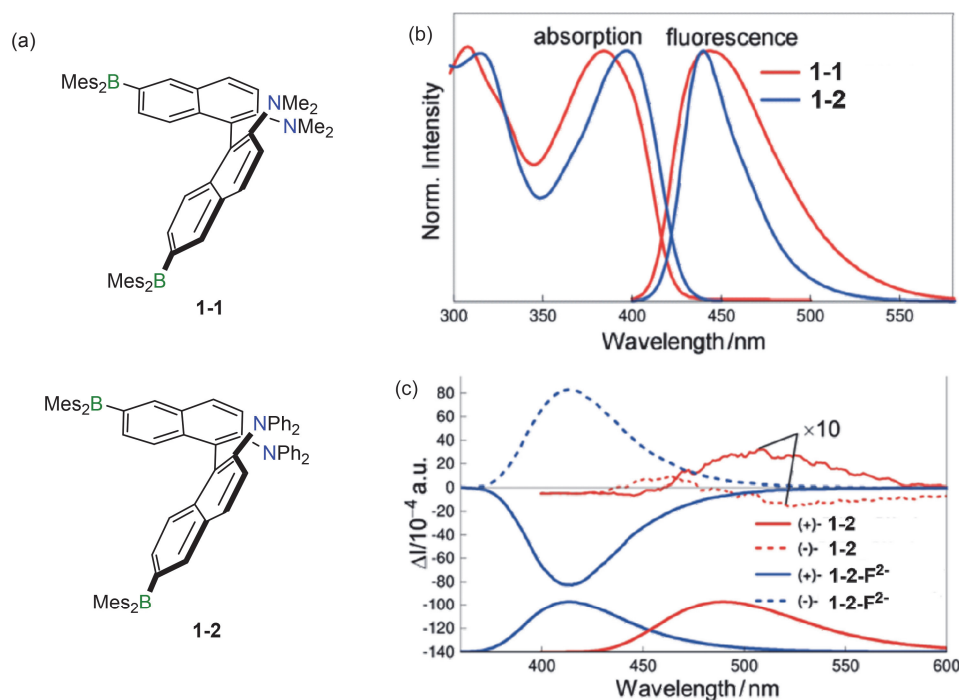


图 2 (a) **1-1** 和 **1-2** 的结构; (b) **1-1** 和 **1-2** 在环己烷中的紫外/可见吸收光谱和荧光光谱; (c) **1-2** 在四氢呋喃中(1.23×10^{-4} mol/L, $\lambda_{ex} = 320$ nm)进行 F^- 滴定加入 TBAF (20 equiv.), CPL(顶部)和荧光(底部)光谱的变化^[39]

Figure 2 (a) Structures of **1-1** and **1-2**; (b) UV/Vis absorption and fluorescence spectra of **1-1** and **1-2** in cyclohexane; (c) CPL (top) and fluorescence (bottom) spectral changes of **1-2** (1.23×10^{-4} mol/L, $\lambda_{ex} = 320$ nm) in THF upon addition of F^- as the tetrabutylammonium fluoride (TBAF) salt (20 equiv.)

Reproduced with permission.^[39] Copyright 2019, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

2021年,陈磅宽课题组^[40]将二苯胺(Ph_2N)和三芳基硼修饰在1,1'-联萘酚衍生物的不同位置,合成了一系列含硼联二萘手性化合物(**2-1**, **2-2**, **2-3**, 图3a),研究了硼、氮在手性联二萘骨架不同位置的手性光学变化(图3b).由于三芳基胺与三芳基硼之间存在电荷转移特性,因此三个化合物均表现出温度响应荧光变色行为,并且化合物**2-2**和**2-3**表现出聚集诱导发光(AIE)的性质.通过高效液相色谱(HPLC),化合物**2-1**的光学纯对映体没有成功获得,但对化合物**2-2**和**2-3**进行手性拆分获得成功,且得到了相应的对映异构体.此外,化合物**2-3**在圆偏振发光性能上的表现更为优异(图3c),在二氯甲烷溶液中,化合物**2-3**相比于**2-2**, g_{lum} 的数量级从 10^{-4} 增加到 10^{-3} (表1);在固态下仅有(*S*)/(*R*)-**2-3**展现出CPL信号, g_{lum} 为 $+3.3/-3.8 \times 10^{-3}$,这说明取代基的位置对于联二萘酚衍生物的圆偏振发光性质至关重要.

共轭大环化合物具有独特的分子构型、美学结构以及新颖的光电性能,近年来,将手性引入到共轭大环化合物中,备受合成化学、材料化学和超分子化学等领域的青睐.将杂原子(如: B、N、O、S)嵌入到手性共轭大环骨架结构中是调控大环光物理性质的一种有效方法,也有利于构建具有优异圆偏振发光性能的手性材料.

2023年,陈磅宽课题组与李全松^[41]合作报道了基

于联二萘的两类轴手性 B/N 掺杂大环化合物.利用“2+2”的 Suzuki-Miyaura 偶联反应设计合成了2例基于三芳基硼的手性共轭大环化合物**3-1**和**3-2**(图4a),该2例大环分子在溶液态和固态下均具有强的荧光发射.通过手性 HPLC 拆分,成功获得了两个手性共轭大环化合物光学纯的对映异构体,且都展现出圆偏振发光性质, g_{lum} 处于 10^{-4} 到 10^{-3} 之间(表1).

与方形构象大环化合物(**3-1**)相比,“八字型”构型大环化合物(**3-2**)具有更高的消旋能垒,表现出更为优异的手性构型稳定性.与之前报道的线性分子(**2-2**、**2-3**)相比,成环增强了化合物的 CD 信号(图4b~4c),同时提高了手性结构的热稳定性,这为设计合成手性共轭大环分子提供了一些经验和借鉴意义.

2024年,郑佑轩团队^[42]报道了一例新型四硼掺杂轴手性的多重共振热活化延迟荧光(CP-MR-TADF)化合物 *R/S*-**4-1** 和 *R/S*-**4-2**(图5a),它们均保持超纯蓝光发射,由此得到的发光体的峰值分别为458和459 nm,半峰宽(FWHM)在27 nm (0.16 eV)(图5b), **4-1** 的 OLED 外量子效率(EQE_{max})达到29.5%, **4-2** 为30.1%. 这些材料利用硫原子的重原子效应加速了反向系间穿越过程,使其具有较高的发光效率(表1).两种化合物实现了良好的电致发光性能和圆偏振电致发光特性, *R/S*-**4-1** 和 *R/S*-**4-**

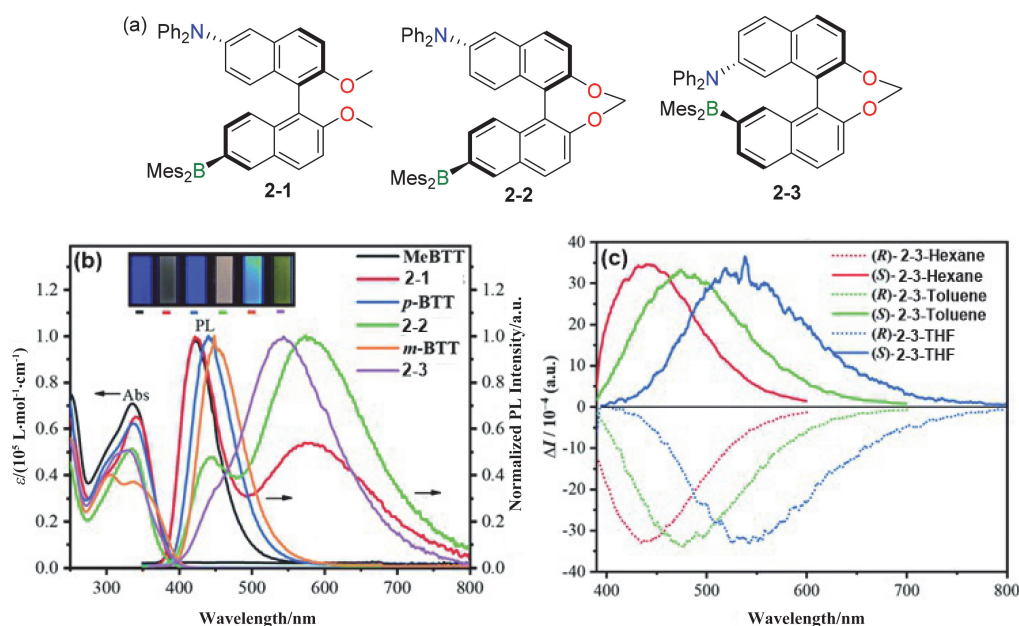


图3 (a) **2-1**、**2-2** 和 **2-3** 的结构; (b) MeBTT, **2-1**, *p*-BTT, **2-2**, *m*-BTT 和 **2-3** 在二氯甲烷中的吸光光谱和发射光谱($c=1.0 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=\lambda_{\text{abs,max}}$)(插图: 照片显示了在 365 nm 紫外光照射下二氯甲烷中溶液的发射颜色); (c) 298 K 氮气氛围下 **2-3** 在不同极性的溶剂中($c=1.0 \times 10^{-5}$ mol/L)的 CPL 图谱^[40]

Figure 3 (a) Structures of **2-1** and **2-2**; (b) Absorption and emission spectra of MeBTT, **2-1**, *p*-BTT, **2-2**, *m*-BTT and **2-3** in CH_2Cl_2 ($c=1.0 \times 10^{-5}$ mol/L under N_2 , $\lambda_{\text{ex}}=\lambda_{\text{abs,max}}$)(Inset: Photographs showing their emission colours of solutions in CH_2Cl_2 under 365 nm UV irradiation); (c) CPL spectra of enantiomers for **2-3** after optical resolution in solvents ($c=1.0 \times 10^{-5}$ mol/L) of different polarities under N_2 at 298 K.

Reproduced with permission.^[40] Copyright 2022, the Royal Society of Chemistry.

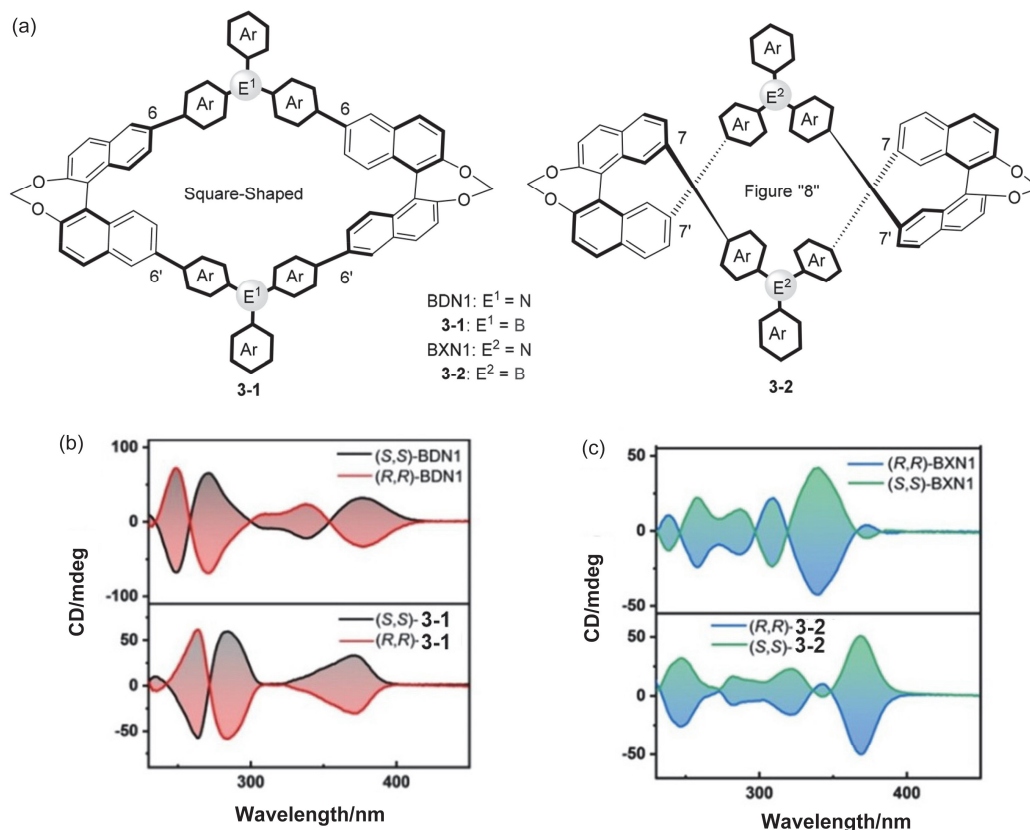


图4 (a) **3-1** 和 **3-2** 的结构; (b, c) 298 K 氮气氛围下手性大环化合物的对映体在二氯甲烷中($c=1.0 \times 10^{-5}$ mol/L)的 CD 光谱^[41]
Figure 4 (a) Structures of **3-1** and **3-2**; (b, c) CD spectra of enantiomers of chiral macrocycles in CH_2Cl_2 ($c=1.0 \times 10^{-5}$ mol/L) under N_2 at 298 K

Reproduced with permission.^[41] Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

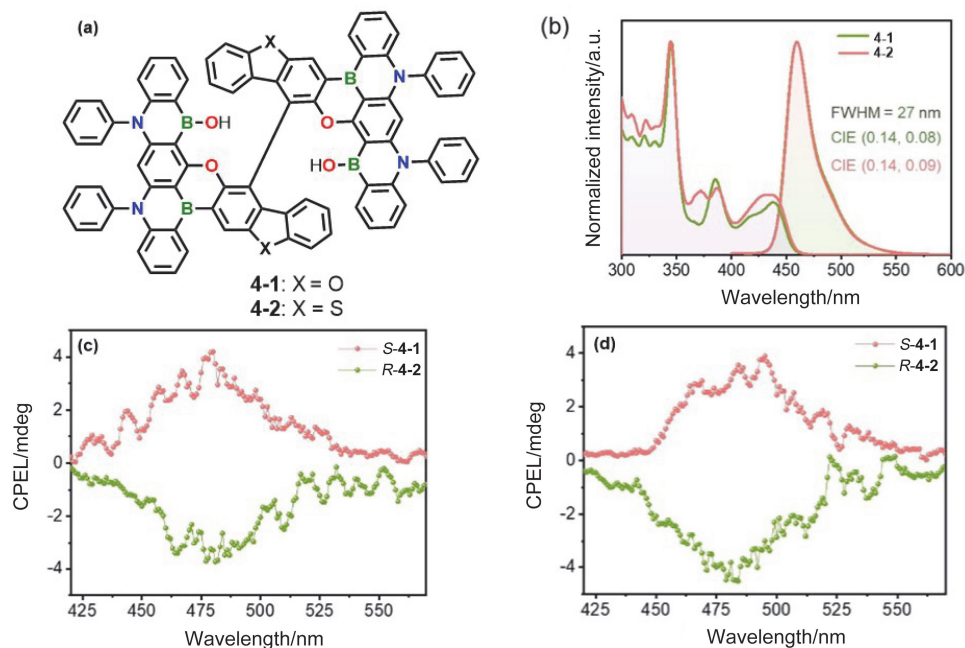


图5 (a) **4-1** 和 **4-2** 的结构; (b) **4-1** 和 **4-2** 的紫外可见吸收和 PL 光谱; (c)和(d)是 **R/S-4-1** 和 **R/S-4-2** 的 CPEL 光谱^[42]
Figure 5 (a) Structures of **4-1** and **4-2**; (b) UV-Vis absorption and PL spectra of **4-1** and **4-2**; (c) and (d) CPEL spectra of **R/S-4-1** and **R/S-4-2**

Reproduced with permission.^[42] Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH, Weinheim

2 的 CP-OLEDs 展现对称的圆偏振电致发光(Circularly Polarized Electroluminescence, CPEL)信号(图 5c, 5d), g_{EL} 因子分别为 0.59×10^{-3} 和 1.2×10^{-3} . 这项工作不仅为开发新型手性发光材料提供了策略, 还为高性能轴手性 CP-OLED 器件的发展做了有益探索.

1.2 螺旋手性三芳基硼化合物的研究概况

螺旋手性是一种特殊的手性结构, 特点是分子中的结构单元呈螺旋排列, 导致分子整体呈现出螺旋状, 例如生物体系中 DNA 的螺旋结构^[43]. 螺旋手性在化学和生物学领域广泛存在, 其结构与功能密切相关, 对于理解分子性质和生物过程具有重要意义.

螺烯及其衍生物是典型的螺旋手性化合物之一, 是一种邻位稠合苯或其他芳香环而形成的非平面螺旋骨架的独特的多环芳烃化合物. 对于这类化合物, 由于末端两个芳环之间的空间排斥作用, 导致分子结构高度扭曲, 使其无法处于同一平面上, 因此展现出螺旋手性, 根据螺旋扭曲方向的不同, 右旋螺旋(顺时针方向)用 *P* 表示, 左旋螺旋(逆时针方向)用 *M* 表示^[44].

螺烯化合物通常展现出独特的手性光学特性, 而且可以通过在其骨架上引入其他杂原子或发光基团来扩展螺烯的 π -共轭体系, 这使得它成为设计和合成具有优异圆偏振发光性能的理想骨架.

通常, 获得螺旋手性有机硼化合物有两种主要策略: (1)将三芳基硼与螺烯偶联, 形成螺旋手性有机硼化合物; (2)将硼原子嵌入螺烯骨架中, 形成螺旋硼杂多环

芳烃结构. 目前, 硼杂螺烯的研究较为热门, 因为嵌入硼原子可以直接影响分子的前线轨道能级, 进而影响其光电性能.

2018 年, 赵翠华课题组^[45]将 Mes₂B 引入到[5]螺烯中, 合成了三个含硼[5]螺烯化合物 **5-1** ($\Phi_F=0.65$)、**5-2** ($\Phi_F=0.36$)和 **5-3** ($\Phi_F=0.23$)(图 6a), 化合物的发光量子效率(PLQYs)远高于未修饰的全碳[5]螺烯($\Phi_F=0.04$)(表 2), 这说明 Mes₂B 的引入大大增强了螺烯的发光性质(图 6b-c). 化合物 **5-2** 中存在三芳基胺到三芳基硼的分子内电荷转移, 因此具有溶剂化效应. 由于[5]螺烯的外消旋能垒较低, 未能获得这两个分子的光学纯对映体.

表 2 螺旋手性分子的光物理性质
Table 2 Photophysical properties of helical molecules

Compound	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	$\Phi_{PL}/\%$	$ g_{lum} (\times 10^{-3})$
5-1	413 ^a	443	80	—
6-1	422 ^b	445	51	6.51
7-2	425 ^b	452	5	3.56
8-1	319 ^c	459	21	1.56
9-2	381 ^a	504	100	4.69
10-1	467 ^d	500	88	—
11-1	627 ^a	600	100	33
12-2	505 ^d	520	85	1.1
13-2	427 ^d	444	95	1.5
14	592	—	—	1.7
15	546 ^d	578	98	5.8

The absorption spectrum peaks recorded in 1×10^{-5} mol/L of ^a dichloromethane solution, ^b cyclohexane solution, ^c tetrahydrofuran solution, and ^d toluene solution.

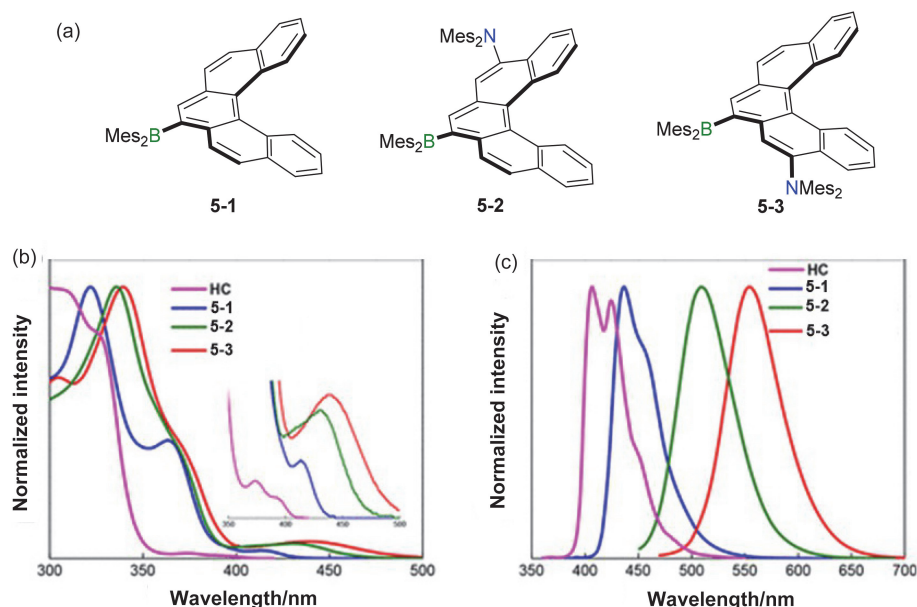


图 6 (a) **5-1**、**5-2** 和 **5-3** 的结构; (b)三芳基硼[5]螺烯及其母体化合物 HC 在环己烷中的紫外-可见吸收光谱以及(c)荧光光谱 ($\lambda_{ex}=350\text{ nm}$)^[45]

Figure 6 (a) Structures of **5-1**, **5-2** and **5-3**; (b) UV-vis absorption and (c) fluorescence spectra of triarylborane-based [5] helicenes and the parent HC in cyclohexane ($\lambda_{ex}=350\text{ nm}$)

Reproduced with permission.^[45] Copyright 2018, the American Chemical Society

2019 年, 该课题组^[46]进一步在[5]螺烯的 2 位和 13 位引入了两个苯环基团, 硼氮的位置不变, 合成了 2 例含硼[5]螺烯化合物 **6-1** 和 **6-2**(图 7a). 苯环的引入增加了外消旋能垒, 成功地通过手性 HPLC 获得了它们的光学纯对映体. 首先, 通过修饰不同的基团, 使得它们的 CPL 波长可调, 化合物 **6-1** 展现出蓝色的 CPL 性质, 而化合物 **6-2** 的 CPL 信号为黄色. 其次, 由于化合物 **6-2**

中存在分子内电荷转移特性, 随着溶剂极性的增加, 在四氢呋喃溶液中展现出红色 CPL 信号(图 7b~7c). 并且, 当滴加 F^- 后, 化合物 **6-2** 分子内电荷转移被破坏, 其 CPL 信号由红色转变为绿色. 实现了全色域的圆偏振发光且发光不对称因子均大于 5.0×10^{-3} (表 2).

随后, 2021 年, 该课题组^[47]又将三芳基硼引入到[7]螺烯骨架中, 通过改变螺烯 9 号位的取代基(图 8a), 吸

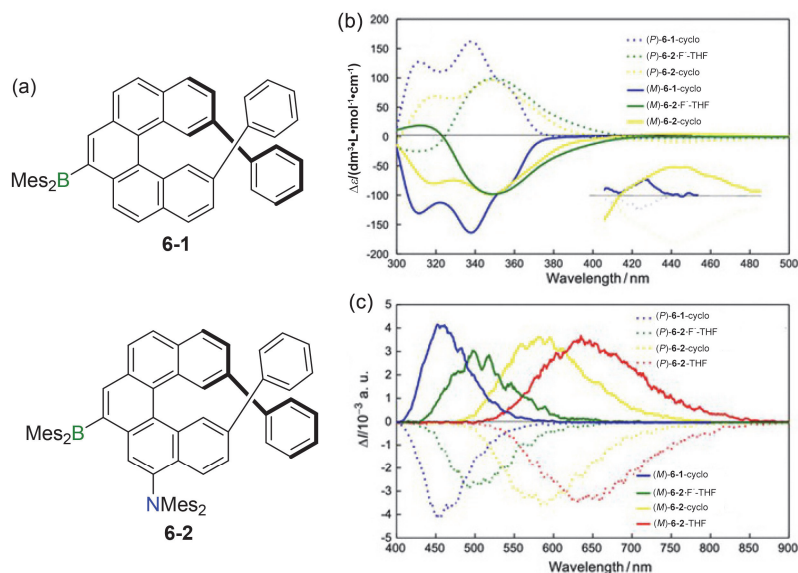


图 7 (a) **6-1** 和 **6-2** 的结构; (b) **6-1** 和 **6-2** 的 CD 和 (c) CPL 图^[46]
Figure 7 (a) Structures of **6-1** and **6-2**; (b) CD and (c) CPL spectra of **6-1** and **6-2**
 Reproduced with permission.^[46] Copyright 2019, the American Chemical Society.

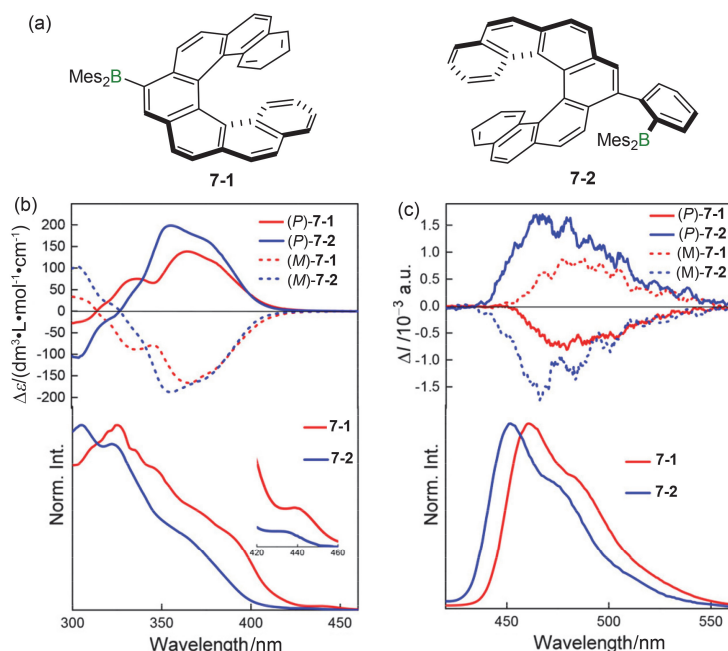


图 8 (a) **7-1** 和 **7-2** 的结构; (b) **7-1** 和 **7-2** 的 CD 光谱(顶部)和紫外-可见吸收光谱(底部); (c) **7-1** 和 **7-2** 的 CPL 光谱(顶部)和荧光光谱(底部)(环己烷, $c = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{ex} = 320$ nm)^[47]

Figure 8 (a) Structures of **7-1** and **7-2**; (b) CD (top) and UV-vis absorption (bottom) spectra of **7-1** and **7-2**; (c) CPL (top) and fluorescence (bottom) spectra of **7-1** and **7-2** (cyclohexane, $c = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{ex} = 320$ nm)

Reproduced with permission.^[47] Copyright 2021, the American Chemical Society.

收和发射发生了轻微的蓝移(吸收 $\Delta\lambda=14$ nm)(图 8b), 实现了 g_{lum} 的显著增加和 CPL 信号的反转((P)-7-1: $g_{\text{lum}}=-1.67\times 10^{-3}$; (P)-7-2: $g_{\text{lum}}=3.39\times 10^{-3}$)(图 8c)(表 2). 这可能是由于硼中心的螺旋构型翻转极大地影响了相应对映异构体的稳定性、电子结构和旋光性质, 使得 CPL 信号出现反转. 这为设计新型手性发光材料提供了新策略.

2022 年, 陈磅宽课题组^[48]将三芳基硼和三芳基胺引入到[5]螺烯中, 设计合成了 2 例含硼螺手性化合物 **8-1** 和 **8-2**(图 9a). 为了限制[5]螺烯的翻转, 化合物 **8-1** 在螺烯末端修饰甲基, Ar_3B 与 Ar_3N 嵌入到螺烯骨架的纵向, 其 g_{lum} 为 1.6×10^{-3} (图 9b~9c). 化合物 **8-2** 末端基团换为位阻更大的 Ar_3N 和 Ar_3B , [5]螺烯骨架进一步扭曲, 从而 CPL 信号增强, g_{lum} 达到了 1.2×10^{-2} (图 9d)(表 2). 随着溶剂极性不断增加, 给受体之间的电荷转移会导致 **8-1**(图 8b)和 **8-2**(图 8c)CPL 发射波长产生明显的红移, 且 CPL 信号强度也逐渐降低.

2023 年, 陈磅宽课题组和郑小燕课题组^[49]利用给受体结构设计以及取代基位置异构化策略, 构建了一系列具有蓝色到近红外发射可调谐的硼氮手性共轭大环化合物 **9-1**、**9-2** 和 **9-3**(图 10a). 与已报道的全碳大环化

合物不同, 将主族元素嵌入到大环内, 这些大环化合物展现出独特的光电性质(图 10b): 在溶液态和固态下均展现出强烈的发光性质. 其中“8”字形大环 **9-2** 的荧光量子产率高达 100%, 且表现出较好的溶剂化效应和温敏荧光变色等性质. 通过引入吸电子基(三芳基硼和 CN 基团)可以调控大环的电子效应, “钻石”形大环 **9-3** 实现了独特的近红外圆偏振发光(*ca.* 690 nm), 波段进一步延伸至 900 nm, 其 g_{lum} 达到了 6.17×10^{-4} (表 2). 此外, 对化合物 **9-1** 进行化学氧化(图 10c), 获得了稳定的手性阳离子双自由基开壳层大环化合物, 这在有机场效应晶体管、自旋电子学等领域具有潜在的应用价值.

2022 年, 朱卫国团队^[50]设计合成了 2 例具有多重共振效应的 B/N 掺杂的螺烯化合物 **10-1** 和 **10-2**(图 11a). 硫原子的引入不仅促进整个结构形成刚性环, 还增强了自旋轨道耦合, 提高系统间交叉(ISC)效率, 有利于 TADF 特性的实现. 通过 HPLC 成功获得这些化合物的对映异构体. 作者进一步将其对映异构体作为发光层制备成手性 OLEDs 器件, **10-1** 和 **10-2** 均展现出绿色的 CPL 信号(图 11b~11d), g_{lum} 分别达到了 $+3.7\times 10^{-3}/-3.1\times 10^{-3}$ 和 $+1.9\times 10^{-3}/-1.6\times 10^{-3}$ (表 2), 半峰宽分别为 48 和 49 nm, 外量子效率分别为 20.6%和 26.5%.

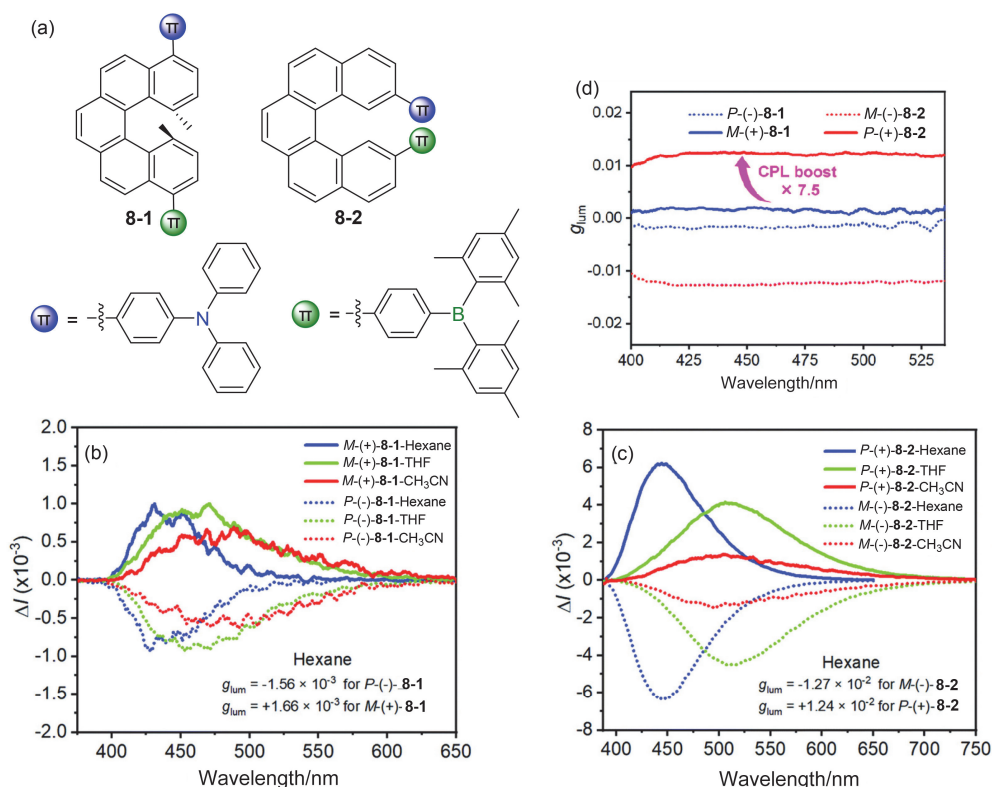


图 9 (a) **8-1** 和 **8-2** 的结构; (b) **8-1** 和 (c) **8-2** 的 *P* 型和 *M* 型对映体在正己烷、四氢呋喃和丙烯腈中的 CPL 光谱($c=1.0\times 10^{-5}$ mol/L); (d) **8-1** 和 **8-2** 在正己烷中的 g_{lum} ^[48]

Figure 9 (a) Structures of **8-1** and **8-2**; CPL spectra of the *P* and *M* enantiomers for (b) **8-1** and (c) **8-2** in *n*-hexane, THF and CH₃CN ($c=1.0\times 10^{-5}$ mol/L); (d) Luminescence dissymmetry factors (g_{lum}) of **8-1** and **8-2** in *n*-hexane

Reproduced with permission.^[48] Copyright 2022, the Royal Society of Chemistry.

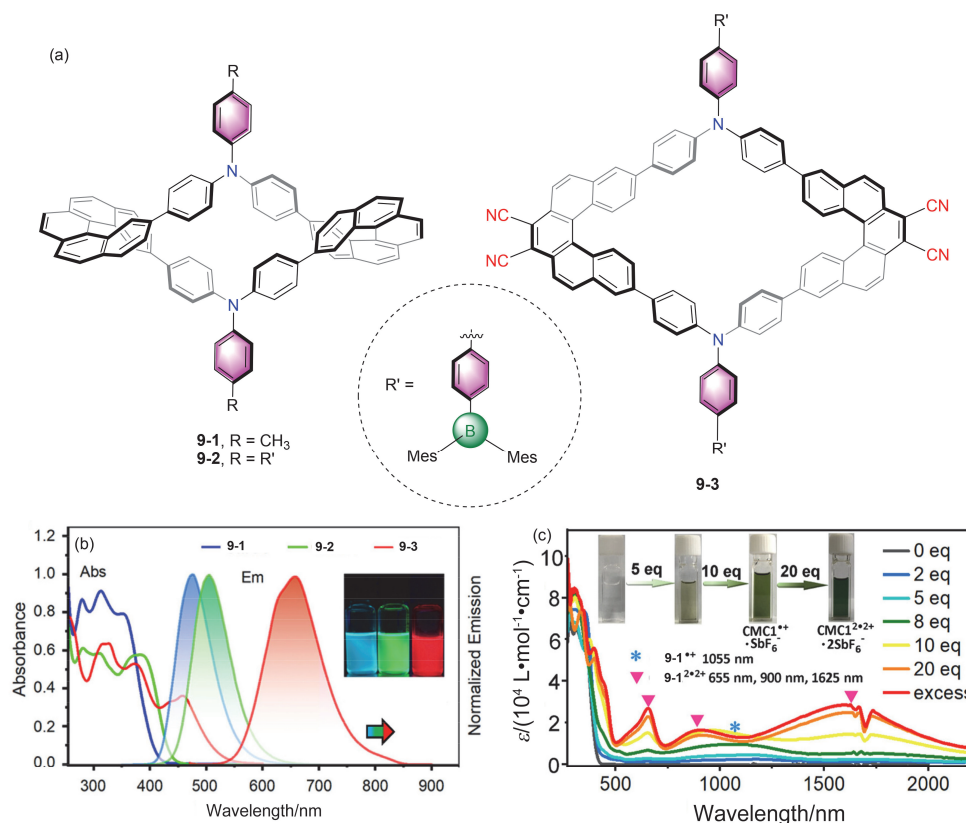


图 10 (a) 9-1、9-2 和 9-3 的结构; (b) 9-1、9-2 和 9-3 在二氯甲烷中的吸光光谱和发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{abs,max}}$, $c = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L)(插图: 在 365 nm 紫外光照射下的发射照片); (c) 9-1 ($c = 5 \times 10^{-5}$ mol/L, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$)在不同量的 NOSbF_6 化学氧化下的紫外-可见-近红外吸收光谱(插图: 在加入 NOSbF_6 后的溶液照片)^[49]

Figure 10 (a) Structures of 9-1, 9-2 and 9-3; (b) Absorption and emission spectra of 9-1, 9-2 and 9-3 ($\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{abs,max}}$, $c = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L) in CH_2Cl_2 (inset: emission photographs under 365 nm UV irradiation); (c) Chemical oxidations of 9-1 ($c = 5 \times 10^{-5}$ mol/L, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$) with different amounts of NOSbF_6 monitored by UV-vis-NIR absorption spectra (inset: photographs of solutions after the addition of NOSbF_6)

Reproduced with permission.^[49] Copyright 2023, the American Chemical Society.

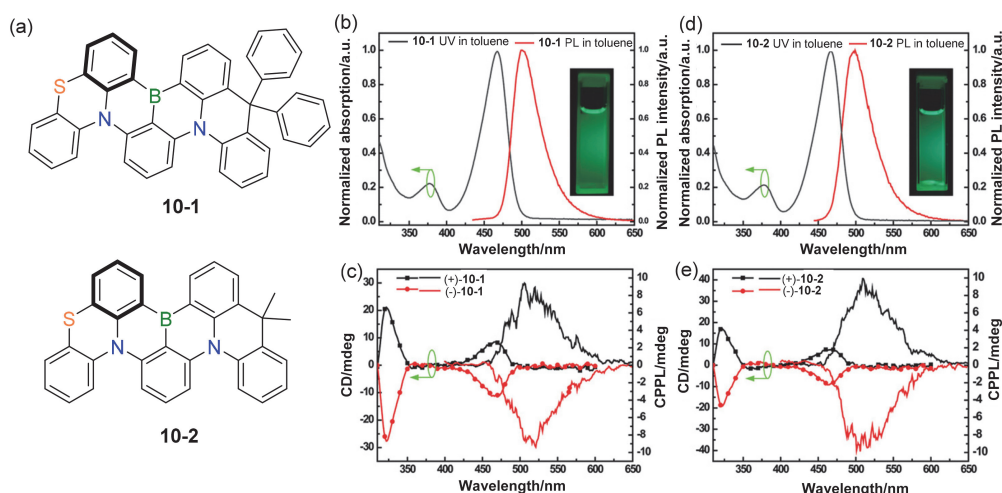


图 11 (a) 10-1 和 10-2 的结构; 甲苯溶液中的 10-1 (b、c) 和 10-2 (d、e) (1×10^{-5} mol/L, 298 K) 的标准化的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱、CD 光谱以及 CPPL 随波长变化的曲线(插图: 365nm 紫外光下拍摄的甲苯溶液中的样品照片)^[50]

Figure 11 (a) Structures of 10-1 and 10-2; Normalized UV-vis absorption and fluorescence spectra, CD spectra and CPPL, versus wavelength curves of 10-1 (b, c respectively) and 10-2 (d, e respectively) in toluene solution (1×10^{-5} mol/L, 298 K) (inset: photograph under 365 nm UV in toluene)

Reproduced with permission.^[50] Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

2021 年, 王小野团队^[51]和段炼团队^[52]分别报道了新型 B/N 掺杂的双[7]螺烯化合物 **11-1**、**11-2** 和 **11-3**(图 12a)。由于硼氮的多重共振效应, 使得该化合物分子骨架的吸收光谱延伸到了红光区域, 且在 300~700 nm 范围内均展现出明显的 CD 信号(图 12b), 其吸收不对称因子 g_{abs} 可达 0.033(图 12c)。此外, 这些化合物在红光和近红外区域(600~800 nm)展现出 CPL 性质以及高达 100%

的发光量子效率(PLQYs)(表 2)。利用其作为发光层制备 OLED 器件, 呈现出窄半峰宽的深红色荧光, 外量子效率为 28%。这为开发新型近红外圆偏振发光材料提供了一条有效途径。

2023 年, Ravat 团队^[53]设计并合成了一类新型 1,4-B, N 嵌入的双螺烯 **12-1** 和单螺烯 **12-2**(图 13a)。与典型的宽发射螺旋烃相比, 这些分子通过分子内的 B/N 多重共

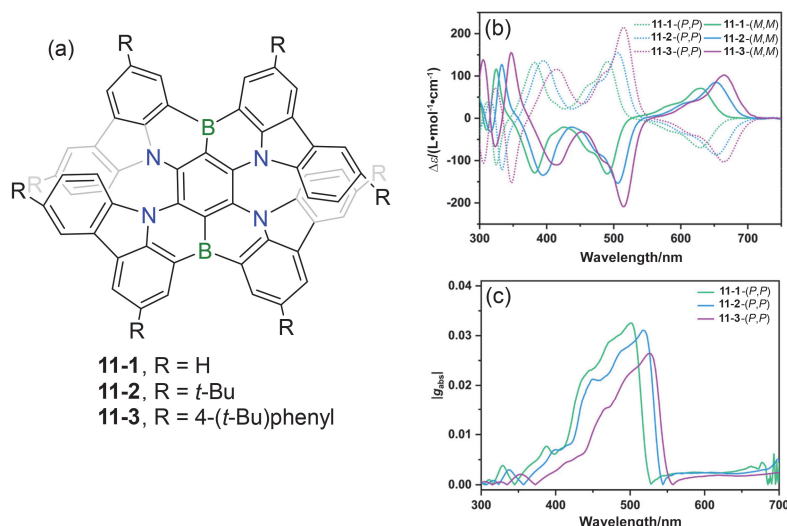


图 12 (a) **11-1**、**11-2** 和 **11-3** 的结构; (b) **11-1**、**11-2**、**11-3** 在二氯甲烷溶液中(1×10^{-5} mol/L)的 CD 光谱以及(c)根据公式($g_{\text{abs}} = \Delta\epsilon/\epsilon$)计算出的(*P,P*)构型的相应 $|g_{\text{abs}}|$ 值^[51]

Figure 12 (a) Structures of **11-1**, **11-2** and **11-3**; (b) Circular dichroism spectra of **11-1**, **11-2**, **11-3** in dichloromethane solution (1×10^{-5} mol/L), and (c) the corresponding $|g_{\text{abs}}|$ of (*P,P*)-configuration calculated according to the equation $g_{\text{abs}} = \Delta\epsilon/\epsilon$. Reproduced with permission.^[51] Copyright 2021, the American Chemical Society.

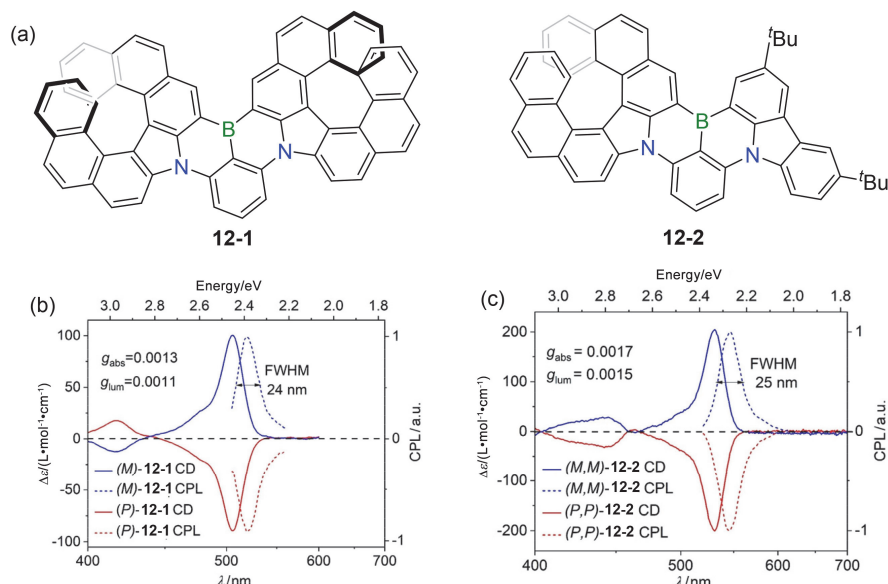


图 13 (a) **12-1** 和 **12-2** 的结构; (b) **12-1** ($ee > 99\%$)和(c) **12-2** ($ee > 99\%$) (293 K, 除氧甲苯, $c \approx 10^{-6}$ mol/L)的 CD(实线)和 CPL(虚线)光谱^[53]

Figure 13 (a) Structures of **12-1** and **12-2**. Chiroptical properties (293 K, deoxygenated toluene, $c \approx 10^{-6}$ mol/L) CD (solid line) and CPL (dotted line) spectra of (b) **12-1** ($ee > 99\%$) and (c) **12-2** ($ee > 99\%$)

Reproduced with permission.^[53] Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

振效应实现了窄带的圆偏振发光(图 13b~13c)(半峰宽为 21~25 nm (0.10~0.11 eV))和高荧光量子产率(72%~85%)(表 2)。这些特性使得它们在 CP-OLEDs 光电器件中具有重要的潜在价值。

2024 年,杨楚罗团队^[54]采用螺烯 π -共轭扩展策略设计合成了 2 例新型深蓝色 B/N 掺杂[6]螺烯 **13-1** 和 **13-2**(图 14a)。这些分子不仅继承了其母体分子 DB 的深蓝色窄带发射特性,还表现出光物理性能提高,包括更高的荧光量子产率(图 14b)(DB: 82%, **13-1**: 91%, **13-2**: 95%)和更窄的半峰宽(DB: 27 nm, **13-1**: 24 nm, **13-2**: 23 nm)。此外,这些分子的圆偏振发光性能显著增强, g_{lum} 可达 1.5×10^{-3} (表 2)。基于这些化合物构建的 OLED 器件,展现出良好的电致发光性能(图 14c),包括高达 29.3% 的最大外量子效率(EQE_{max})和超过 $10000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的最大亮度,同时具备明显的圆偏振电致发光特性(图 14d)。该工作为含硼螺烯材料在高性能深蓝色 OLEDs 的开发方面提供了新途径。

2024 年,段炼团队^[55]报道了一例基于三芳基硼的新型纯红色多重共振(MR)化合物 **14**(图 15a)。化合物 **14** 实现了纯红色发射(617 nm)和近 100% 的光致发光量子

效率, g_{lum} 为 1.40×10^{-3} (表 2)。将其制备成 CP-OLED 器件,展现出优异的电致发光性能($g_{\text{EL}} = 1.91 \times 10^{-3}$, $\text{EQE}_{\text{max}} = 36.6\%$),这是目前基于纯红色 MR-BN 发光体的 CP-OLEDs 中记录的最高值(图 15b~15c)。该器件发光稳定性高,在初始亮度为 $10000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 时展现超长的 LT95, 约为 400 h(图 15d)。这项研究展示了利用双螺旋手性构建高性能 CP-OLED 的巨大潜力。

2024 年,陈传峰团队^[56]设计合成了一种新型 B/N-嵌入的[9]-螺烯 **15**(图 16a)。化合物 **15** 通过简单的两步合成策略制备,固有的 MR-TADF 特性赋予该化合物优异的手性光学性质。化合物 **15** 展现出高达 98% 的光致发光量子产率(表 2), $g_{\text{lum}} = 5.8 \times 10^{-3}$, B_{CPL} 为 $220 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 该值超过大多数螺烯分子。作者基于 *P*-/*M*-**15** 制备了 CP-OLED 器件,其最大外量子效率 $\text{EQE}_{\text{max}} = 35.5\%$, 电致发光不对称因子(g_{EL})为 6.2×10^{-3} 。此外, *Q* 因子($\text{EQE} \times g_{\text{EL}}$)为 2.2×10^{-3} , 是同类 BN 嵌入螺烯分子中的最高值(图 16b~16d)。这项工作不仅提供了一种简单高效的合成硼氮杂[9]螺烯的方法,还为设计具有优异手性发光性能的螺烯材料提供了重要参考。

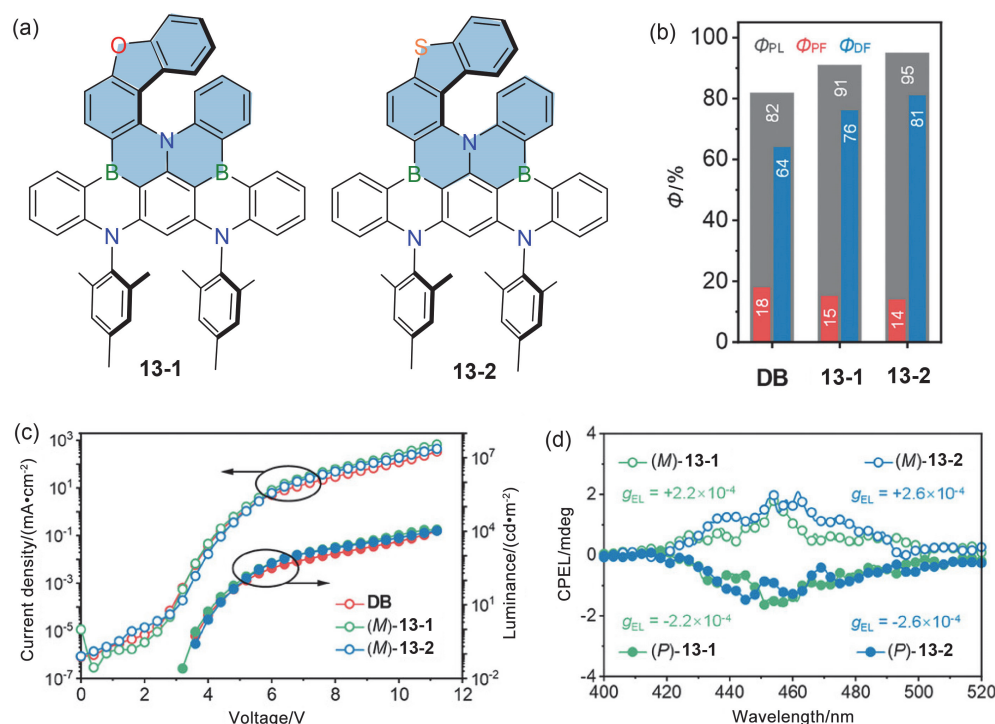


图 14 (a) **13-1** 和 **13-2** 的结构; (b) 荧光量子产率 Φ_{PL} 之间的比较; (c) J-V-L 特性图谱; (d) 基于对映体器件的 CPEL 随波长变化曲线^[54]

Figure 14 (a) Structures of **13-1** and **13-2**; (b) Comparison of photoluminescence quantum yield (Φ_{PL}); (c) Current density and luminance versus voltage (J-V-L) characteristics; (d) Circularly polarized electroluminescence (CPEL) versus wavelength curves of the enantiomer-based devices^[54]

Reproduced with permission.^[54] Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

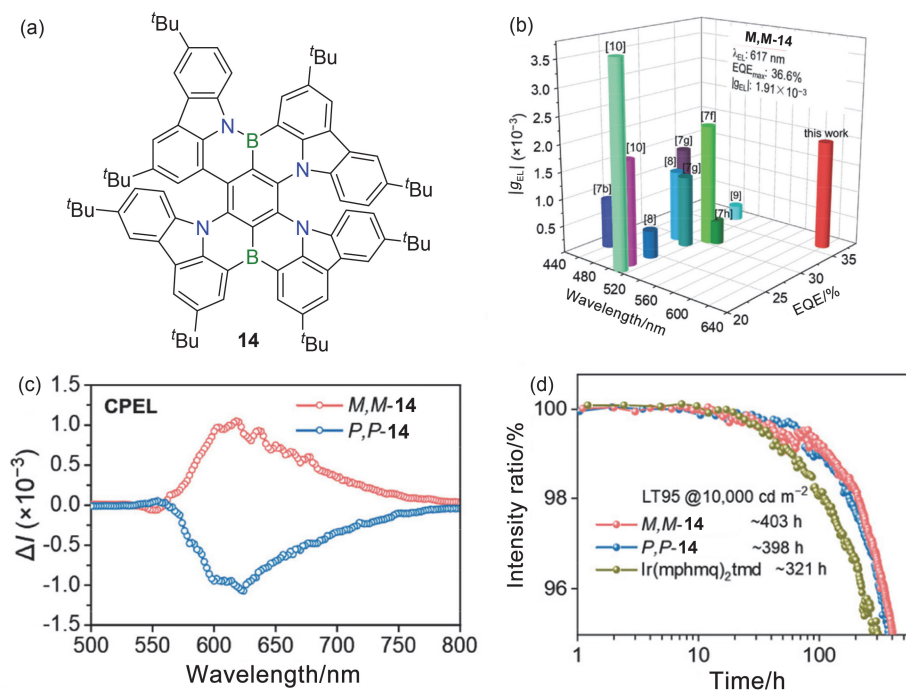


图 15 (a) 14 的结构; (b) 三维图表总结了基于全色发射 MR-BN 发射器的代表性 CP-OLEDs 的 EQE 和 g_{EL} 因子; (c) 基于 *M,M*-和 *P,P*-14 的 CP-OLEDs 的对称 CPEL 光谱; (d) 在初始亮度为 10000 cd·cm⁻² 的条件下基于 *M,M*-14、*P,P*-14 和 Ir(mphmq)₂tmd 的设备运行寿命^[55]

Figure 15 (a) Structure of 14; (b) Three-dimensional diagram summarizing the EQE and g_{EL} factors of the representative CP-OLEDs based on the MR-BN emitters with full-color emission; (c) Symmetrical CPEL spectra of CP-OLEDs based on *M,M*- and *P,P*-14; (d) Operational lifetimes of the devices based on *M,M*-14, *P,P*-14 and Ir(mphmq)₂tmd at an initial luminance of 10000 cd·cm⁻² Reproduced with permission.^[55] Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

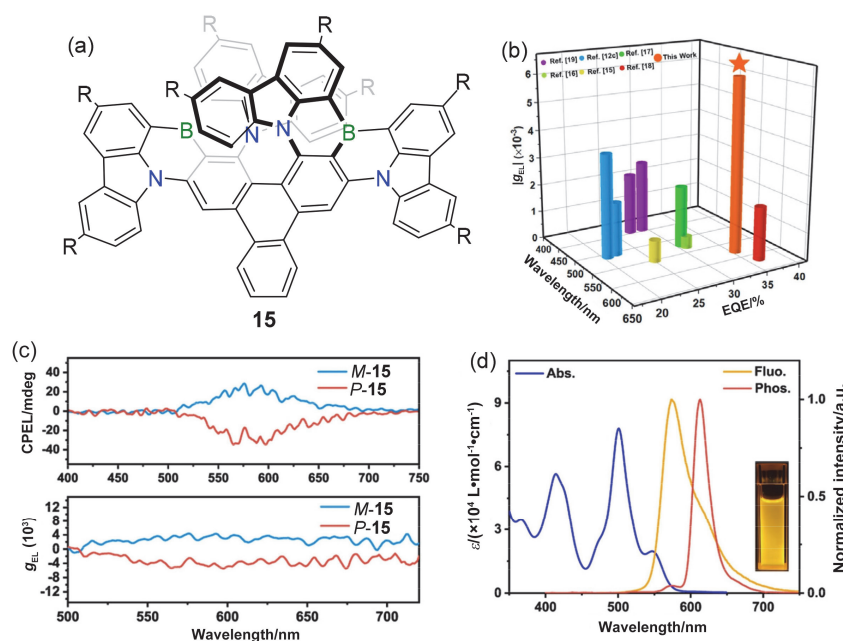


图 16 (a) 15 的结构; (b) 基于 MR-BN 螺烯的代表性 CP-OLEDs 的 EQE 和 g_{EL} 值的三维总结图表; (c) 基于 *P*-和 *M*-15 的 CP-OLEDs 的 CPEL 光谱和 g_{EL} 值; (d) 15 在甲苯 (1 × 10⁻⁵ mol/L) 中的吸光、荧光和磷光光谱^[56]

Figure 16 (a) Structure of 15; (b) Three-dimensional diagram summarizing the EQE and g_{EL} value of the representative CP-OLEDs based on MR-BN helicenes; (c) CPEL spectra and g_{EL} values of CP-OLEDs based on *P*- and *M*-15; (d) Absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of 15 in toluene (1 × 10⁻⁵ mol/L)

Reproduced with permission.^[56] Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

1.3 面手性三芳基硼化合物的研究概况

已报道的面手性三芳基硼化合物种类较少,主要集中在对[2,2]对环芳烷和柱芳烃的研究^[57].

2018年,赵翠华课题组^[58]将 Mes₂B 和 Me₂N 修饰在 [2,2]对环芳烷的不同位置,得到化合物 **16-1** 和 **16-2**(图 17a). 这些分子在溶液态和固态下均具有较好的发光效率,且 Me₂N 与 Mes₂B 之间的空间电荷转移效应使得分子具有 TADF 性能. 化合物 **16-2** 的光学纯对映异构体展现出显著的 CD 和 CPL 信号, g_{lum} 达到了 4.24×10^{-3} . 2021年,该课题组^[59]在先前工作的基础上,将 Mes₂B 基团替换为 2-Mes₂B-苯基,成功合成了化合物 **16-3** 和 **16-4**. 这一结构上的改进显著提升了 π -共轭骨架的发光效率,它们在溶液中的荧光量子产率分别为 83%和 93%, g_{lum} 达到了 1.18×10^{-2} 和 1.73×10^{-2} (表 3). 此外,当溶剂换为四氢呋喃后,化合物 **16-4** 的 CPL 信号发生了反转(图 17b~17c).

2023年,郑佑轩课题组^[60]基于三芳基硼报道了一类新型的面手性多重共振热活化延迟荧光(MR-TADF)化合物 **17-1** 和 **17-2**, 化合物 **17-1** 和 **17-2** 的光致发光量子产率分别达到 98%和 93%(表 3), 其半峰宽分别为 23 和 36 nm. 基于这些材料构建的 CP-OLEDs 性能表现优

表 3 面手性分子的光物理性质

Table 3 Photophysical properties of planar chiral molecules

Compound	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	$\Phi_{PL}/\%$	$ g_{lum} (\times 10^{-3})$
16-1	374 ^a	531	46	4.24
17-1	—	478	98	0.54
18-2	345 ^b	390	99	4.62
19	553 ^c	653	7.6	—

The absorption spectrum peaks recorded in 1×10^{-5} mol/L of ^a dichloromethane solution, ^b tetrahydrofuran solution, and ^c cyclohexane solution.

异, 其中化合物 **17-1** (图 18a)表现出天蓝色电致发光, $EQE_{max} = 32.1\%$, 亮度达到 1000 cd/m^2 , 效率降低至 3.7%, $g_{EL} = 1.54 \times 10^{-3}$; 而基于 **17-2** 的 OLED 器件则展示了近乎纯绿光(CIE: 0.23, 0.65)的电致发光, $EQE_{max} = 28.7\%$, $g_{EL} = 1.3 \times 10^{-3}$ (图 18b~18c). 这项研究首次将平面手性引入 MR-TADF 材料和 CP-OLEDs, 为新型高效圆偏振电致发光材料和手性有机发光二极管化合物的开发提供了重要基础.

2020年,陈磅宽课题组^[61]首次将柱芳烃与有机硼化学结合,合成大环化合物 **18-1**(图 19a), 通过引入大位阻的三芳基硼和三芳基胺,限制了柱[5]芳烃构象的快速翻转,进而成功实现圆偏振发, g_{lum} 值处于 10^{-4} 数量级. 2022年,该课题组与陈进发课题组^[62]基于柱[5]

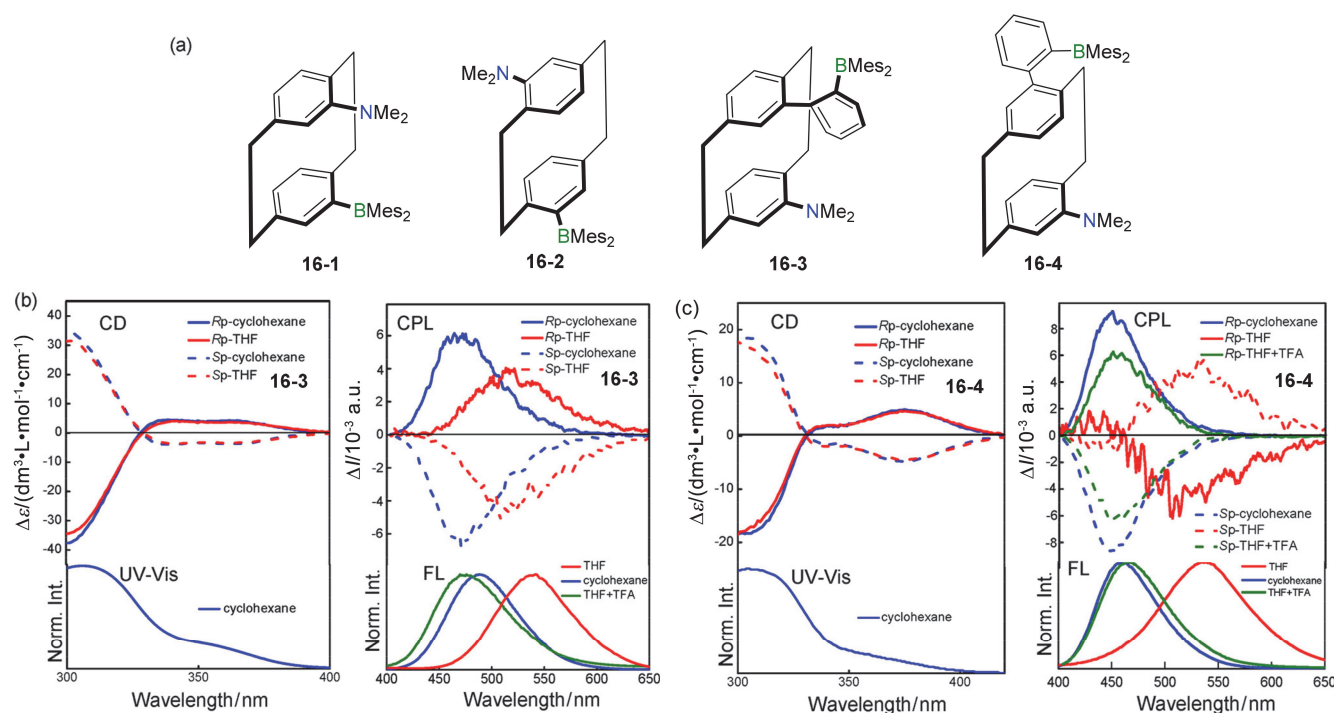


图 17 (a) **16-1**、**16-2**、**16-3** 和 **16-4** 的结构; (b) **16-3** ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) 和 (c) **16-4** ($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) 的 CD 光谱 ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 以及 CPL、紫外-可见吸收和荧光光谱 ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)^[58]

Figure 17 (a) Structures of **16-1**, **16-2**, **16-3** and **16-4**; CD ($c = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) and CPL, UV-vis absorption and fluorescence ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) spectra of (b) **16-3** ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) and (c) **16-4** ($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$)

Reproduced with permission.^[58] Copyright 2021, the American Chemical Society.

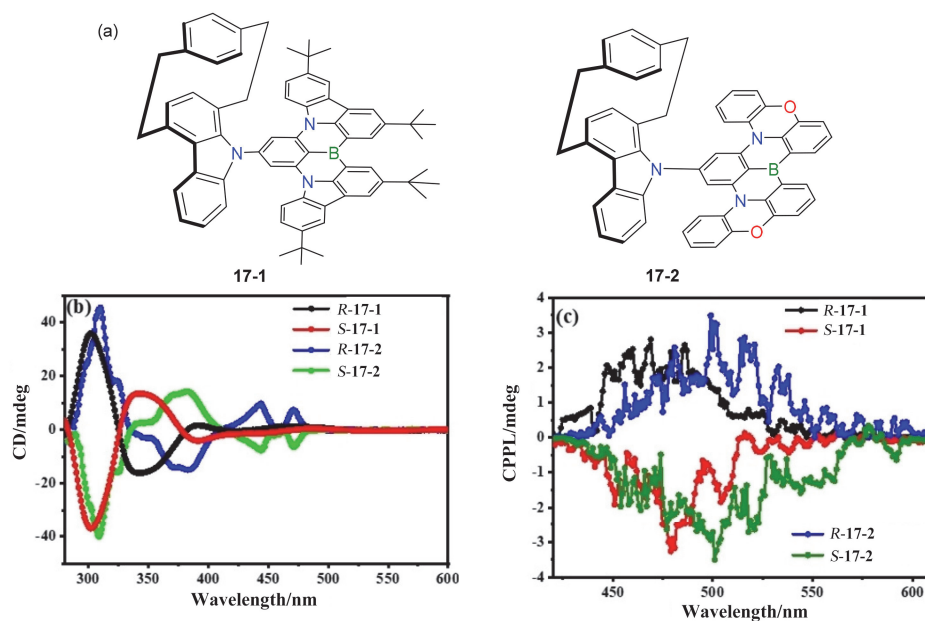


图 18 (a) 17-1 和 17-2 的结构; (b)~(c) (*R/S*)-17-1 和 (*R/S*)-17-2 在稀释甲苯中 CD 和 CPL 光谱^[59]

Figure 18 (a) Structures of 17-1 and 17-2; (b)~(c) Circular dichroism, circularly polarized photoluminescence spectra of (*R/S*)-17-1 and (*R/S*)-17-2 in dilute toluene

Reproduced with permission.^[59] Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

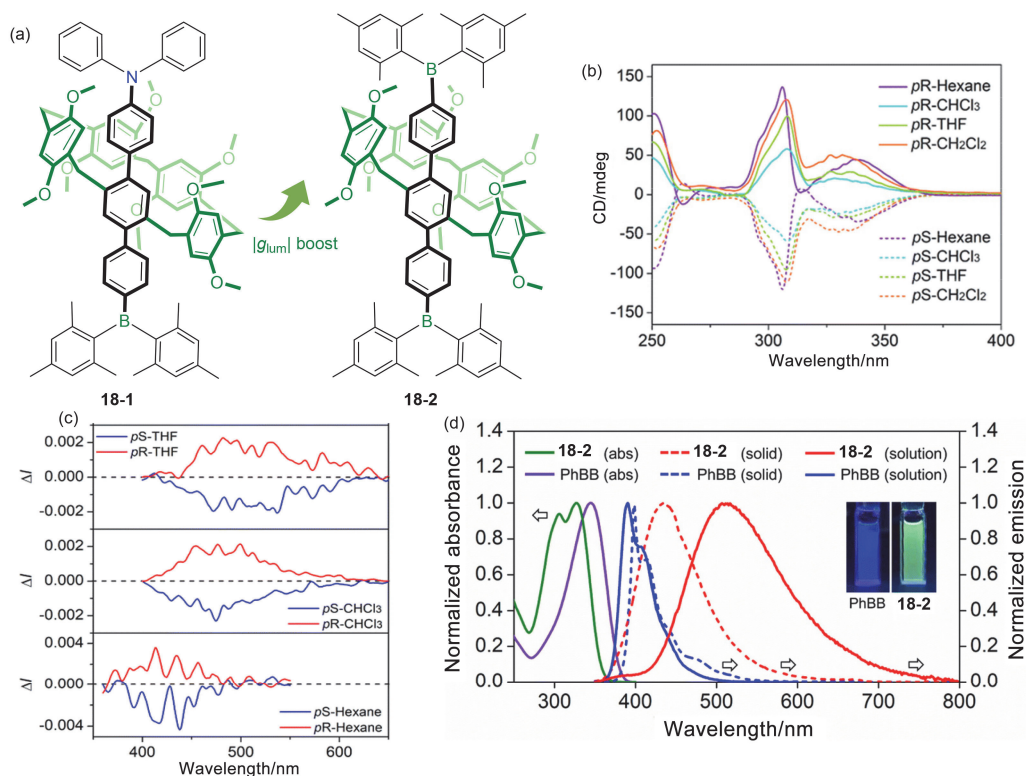


图 19 (a) 18-1 和 18-2 的结构; (b) 18-2 的对映体在不同溶剂中的 CD 和 (c) CPL ($c=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}}=306 \text{ nm}$); (d) *rac*-18-2 的紫外-可见吸收和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=306 \text{ nm}$)以及 PhBB 的光谱($\lambda_{\text{ex}}=345 \text{ nm}$)[实线表示在四氢呋喃溶液中($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的情况, 虚线表示固态的情况。插图: 在 365 nm 紫外光照射下, *rac*-18-2 和 PhBB 在四氢呋喃中的颜色^[60]

Figure 19 (a) Structures of 18-1 and 18-2; (b) CD and (c) CPL of enantiomers of 18-2 in different solvents ($c=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}}=306 \text{ nm}$); (d) UV-vis absorption and emission spectra of *rac*-18-2 ($\lambda_{\text{ex}}=306 \text{ nm}$) and PhBB ($\lambda_{\text{ex}}=345 \text{ nm}$) (solid line, in THF ($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), dashed line and solid state. Inset: photographs showing the emission colors of *rac*-18-2 and PhBB in THF under 365 nm UV irradiation)

Reproduced with permission.^[60] Copyright 2023, the Royal Society of Chemistry.

芳烃与三芳基硼(Ar_3B)进一步实现了不对称因子的放大,如图 19 所示.该工作在柱[5]芳烃的径向修饰两个 Ar_3B 单元,不仅能抑制柱芳烃的翻转从而实现手性分离,而且促进由柱[5]芳烃给体到 Ar_3B 受体的分子内电荷转移作用.该电荷转移作用对于手性传递至关重要.CPL 图谱表明化合物 **18-2** 随着溶剂极性增加信号逐渐红移(图 19b~19d),而化合物 **18-1** 在正己烷以外的溶剂中并没有展现出 CPL 信号,这是由于化合物 **18-1** 的手性传递并不高效.化合物 **18-2** 中更高效的分子内电荷转移效应(ICT)不仅实现 g_{lum} 的放大(表 3),还能通过选择不同溶剂调控 CPL 的发射.化合物 **18-2** 与客体分子 1,4-二溴丁烷的络合作用使 CD 信号和 CPL 信号均得到增强.此外, F^- 与化合物 **18-2** 的特异性结合作用导致吸

收、发射、CD 和 CPL 光谱均发生显著变化,因此化合物 **18-2** 可以高灵敏度和高选择性检测 F^- .

稳定的发光自由基展现出独特的光、电、磁特性,在信息存储和光电器件等领域发挥着重要作用.然而,绝大多数自由基几乎不发光,并且通常具有很高的反应活性.2022 年,陈磅宽课题组^[63]将三芳基硼/三芳基胺与三(2,4,6-三氯苯基)甲基(TTM)自由基共同引入到柱[5]芳烃体系中,合成了 2 例高度稳定的新型手性自由基大环 **19-1** 和 **19-2**(图 20a).这些大环具有较窄的光学带隙($< 2.0 \text{ eV}$),表现出独特的双重态红色荧光($\lambda_{\text{em}} > 650 \text{ nm}$).与 TTM 自由基相比,化合物 **19-1** 和 **19-2** 的荧光发射波长显著红移、荧光量子效率显著提高(图 20b~20d)(表 3),并且光稳定性和手性构型稳定性均得到显著提升.

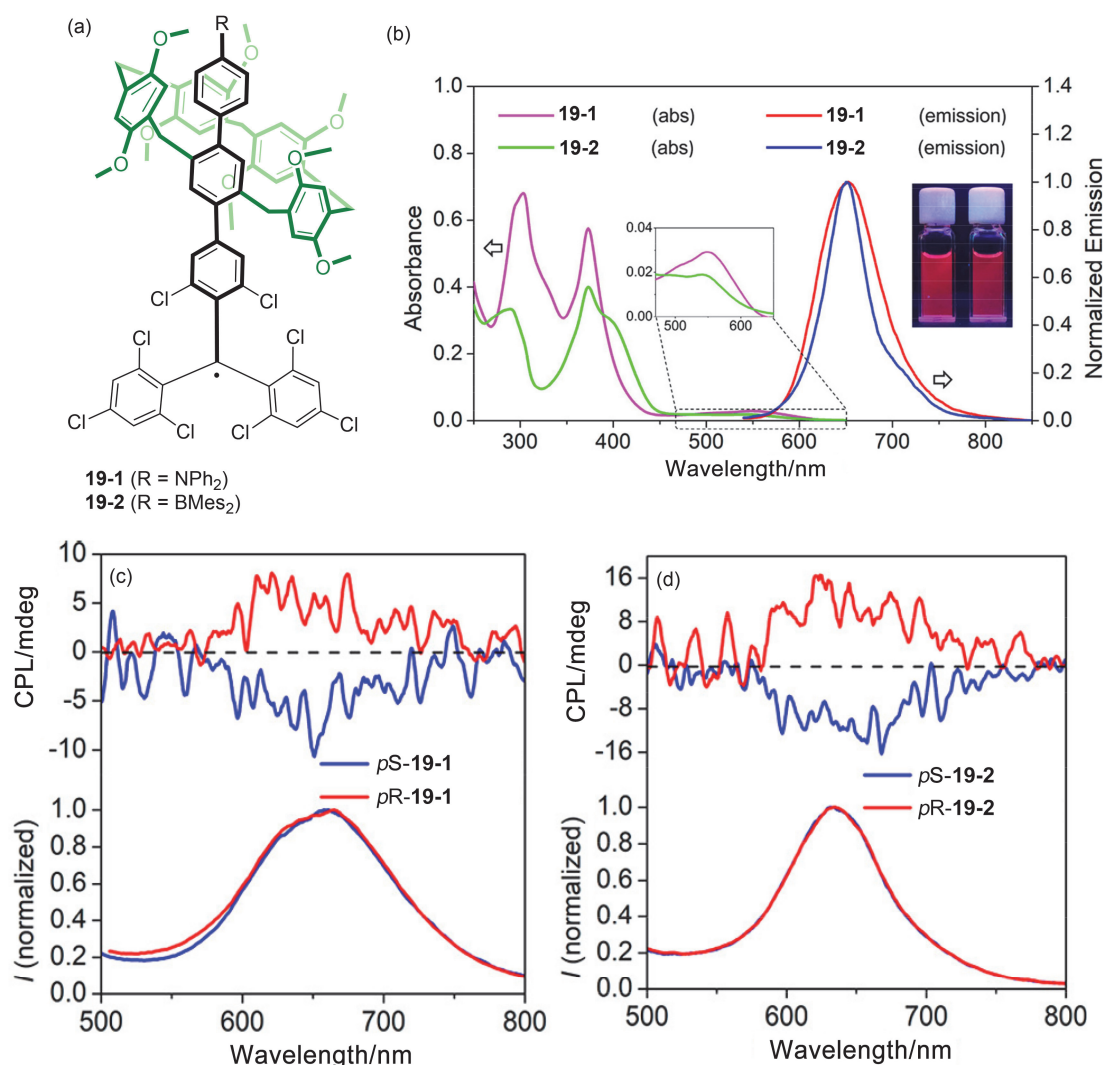


图 20 (a) **19-1** 和 **19-2** 的结构; (b) **19-1** ($\lambda_{\text{ex}}=373 \text{ nm}$)和 **19-2** ($\lambda_{\text{ex}}=373 \text{ nm}$)在正己烷中($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)的紫外-可见吸收和发射光谱(插图: 365 纳米紫外光下的发射照片); 在 PMMA 掺杂膜中测量的(c) pS/pR-**19-1** 和(d) pS/pR-**19-2** 的 CPL 和发射光谱^[61]
Figure 20 (a) Structures of **19-1** and **19-2**; (b) UV-vis absorption and emission spectra of *rac*-**19-1** ($\lambda_{\text{ex}}=373 \text{ nm}$) and *rac*-**19-2** ($\lambda_{\text{ex}}=373 \text{ nm}$) radicals in *n*-hexane ($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) (inset: emission photographs under 365 nm UV light); CPL and emission spectra of (c) pS/pR-**19-1** and (d) pS/pR-**19-2** measured in PMMA-doped films ($w=5\%$)

Reproduced with permission.^[61] Copyright 2023, the American Chemical Society.

该研究为构建稳定的手性发光自由基开辟了新途径,也为柱[5]芳烃自由基在手性发光和生物成像领域的进一步研究和应用提供了新的策略。

1.4 超分子手性三芳基硼化合物的研究概况

目前对于三芳基硼的中心手性材料研究较少,主要是通过超分子组装的方式赋予其手性特性^[64]。

2020年, Yamaguchi 和 Meijer 团队^[65]将 B-N 受阻路易斯酸碱对(FLPs)引入到超分子共聚物中,设计并合成了基于三芳基硼和三芳基胺的新型单体(图 21a)。通过在三芳基硼的邻位引入氧桥,不仅显著增强了三芳基硼的稳定性,还增强了分子骨架的平面性,从而更有利于分子的自组装。在三芳基硼与三芳基胺的外围引入柔性手性链,使得单体能够通过非共价键作用力自组装形成一维手性超分子链,并产生具有长寿命和圆偏振发光特性的超分子聚合物, g_{lum} 为 10^{-3} (图 21b~21c)。该研究不仅揭示了 B-N 分子间电荷转移效应在超分子组装中的巨大潜力,并深入探索了超分子聚合物的微观结构和形成机制,为开发新型功能性材料提供了重要的设计思路。

2 结论与展望

圆偏振发光(CPL)材料在 3D 成像、CPL 激光和信息存储等领域潜在的应用前景引起了科学家广泛的研究兴趣。手性材料在基础化学、药物化学和生命科学等领域都扮演着重要的角色。由于硼独特的电子和立体结构,用硼原子修饰手性 π -共轭骨架,调控手性分子体系

的电子结构和立体结构,进而调控体系的 CPL 性质是解决有机小分子 CPL 发光材料现存问题的一种有效的方法。将三芳基硼引入到手性 π -共轭骨架,如联芳基、联萘以及螺烯等结构中构建手性三芳基硼化合物,并在硼周围引入大位阻的保护基团,是获得稳定的三芳基硼化合物,开发新型手性发光材料的可行策略。

本文综述了手性共轭有机三芳基硼材料的设计与合成,从手性来源出发分别介绍具有轴向、螺旋、平面和中心手性骨架的各类手性三芳基硼化合物的合成策略、分子结构设计、光电性质等,并深入探讨了这些材料在光学性质和应用方面的最新进展。

手性共轭有机三芳基硼材料因其独特的结构和性质,展现出优异的圆偏振发光性能 and 多重刺激响应特性,在化学、材料科学和生物技术等多个领域展现出广泛的应用前景。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。此外,通过分子设计构筑更加刚性的分子结构限制非辐射跃迁途径,或利用某些分子在聚集状态下发光效率更高的特性,通过控制分子的聚集状态等方式来提高量子产率。随着合成策略的不断创新和表征技术的提高,预期这些材料将在未来的研究和应用中发挥更加重要的作用。

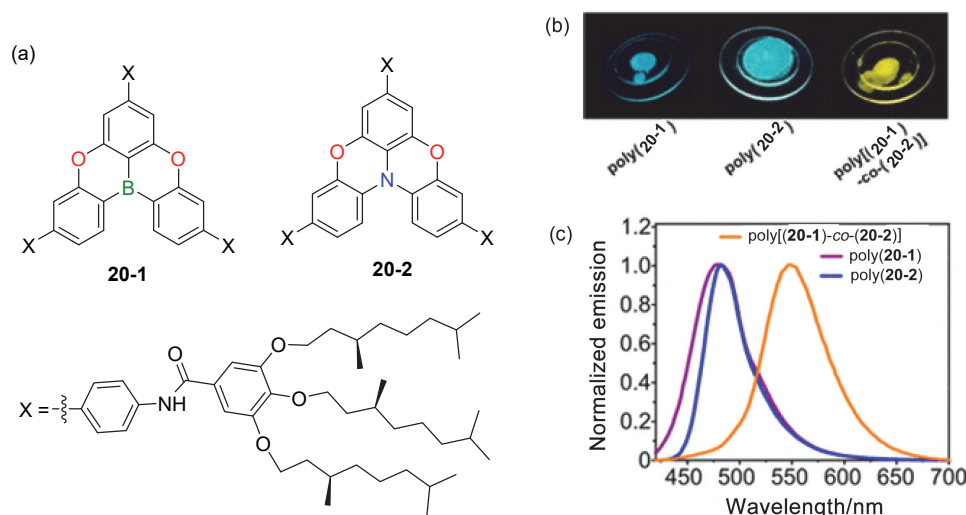


图 21 (a) 20-1 和 20-2 的结构; (b) 使用长波长紫外灯进行光激发下的滴铸样品照片; (c) 它们的光致发光发射光谱($\lambda_{exc}=400$ nm, 20 °C)聚(20-1)(紫色线)、聚(20-2)(蓝色线)和聚[(20-1)-co-(20-2)](橙色线)^[63]

Figure 21 (a) Structures of 20-1 and 20-2; (b) Picture of drop-casted samples under photoexcitation using a long-wavelength UV lamp and (c) their photoluminescence emission spectra ($\lambda_{exc}=400$ nm, 20 °C) poly(20-1) (purple line), poly(20-2) (blue line), and poly[(20-1)-co-(20-2)] (orange line)

Reproduced with permission.^[63] Copyright 2020, the American Chemical Society.

References

- [1] Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479.
- [2] Hirai, M.; Tanaka, N.; Sakai, M.; Yamaguchi, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8291.
- [3] Møllerup, S. K.; Wang, S. N. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3537.
- [4] Wang, X.; Wang, S. N. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1693.
- [5] Wang, M.; Zhao, C. H. *Chem. Rec.* **2022**, *22*, e202100199.
- [6] Keerthika, P.; Konidena, R. K. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2301732.
- [7] Shi, J. Q.; Ran, Z. Y.; Peng, F. W.; Chen, M. H.; Li, L.; Ji, L.; Huang, W. J. *Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 9165.
- [8] Fu, Y. B.; Yang, H.; Gao, Y. X.; Huang, L.; Berger, R.; Liu, J. Z.; Lu, H. L.; Cheng, Z. H.; Du, S. X.; Gao, H. J.; Feng, X. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8873.
- [9] Jia, Y. W.; Li, P. F.; Liu, K. L.; Li, C. L.; Liu, M. Y.; Di, J. Q.; Wang, N.; Yin, X. D.; Zhang, N.; Chen, P. K. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 11672.
- [10] Zhang, Y.; Du, C. Z.; Li, J. K.; Wang, X. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1645 (in Chinese).
(张祎, 杜呈卓, 李继坤, 王小野, 有机化学, **2023**, *43*, 1645.)
- [11] Guo, J. X.; Yang, Y.; Dou, C. D.; Wang, Y. J. *Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18272.
- [12] Chen, C.; Du, C. Z.; Wang, X. Y. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2200707.
- [13] Zhang, P. F.; Zeng, J. C.; Zhuang, F. D.; Zhao, K. X.; Sun, Z. H.; Yao, Z. F.; Lu, Y.; Wang, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23313.
- [14] Zhang, Y. W.; Zhang, D. D.; Huang, T. Y.; Gillett, A. J.; Liu, Y.; Hu, D. P.; Cui, L. S.; Bin, Z. Y.; Li, G. M.; Wei, J. B.; Duan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20498.
- [15] Chen, P. K.; Marshall, A. S.; Chi, S. H.; Yin, X. D.; Perry, J. W.; Jäkle, F. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 18237.
- [16] Meng, B.; Ren, Y.; Liu, J.; Jäkle, F.; Wang, L. X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 2183.
- [17] Huang, Z. G.; Wang, S. N.; Dewhurst, R. D.; Ignat'ev, N. V.; Finze, M.; Braunschweig, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8800.
- [18] Li, C. L.; Shi, Y. F.; Li, P. F.; Zhang, N.; Wang, N.; Yin, X. D.; Chen, P. K. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7123.
- [19] Chen, P. K.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7994.
- [20] Xu, X. Y.; Liu, M. Y.; Li, C. L.; Liu, X. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1611 (in Chinese).
(徐晓阳, 刘美艳, 李成龙, 刘旭光, 有机化学, **2023**, *43*, 1611.)
- [21] Xu, X. Y.; Liu, M. Y.; Li, C. L.; Wu, X. M.; Liu, X. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 3826 (in Chinese).
(徐晓阳, 刘美艳, 李成龙, 吴晓明, 刘旭光, 有机化学, **2023**, *43*, 3826.)
- [22] Chen, X.; Meng, G. Y.; Liao, G. M.; Rauch, F.; He, J.; Friedrich, A.; Marder, T.; Wang, N.; Chen, P. K.; Wang, S. N.; Yin, X. D. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 6274.
- [23] Brandt, J. R.; Salerno, F.; Fuchter, M. J. *Nat. Chem. Rev.* **2017**, *1*, 45.
- [24] Li, Z. C.; Liu, W. W.; Cheng, H.; Chen, S. Q.; Tian, J. G. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8204.
- [25] Jiang, W. G.; Pacella, M. S.; Athanasiadou, D.; Nelea, V.; Vali, H.; Hazen, R. M.; Gray, J. J.; McKee, M. D. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15066.
- [26] Yao, X.; Hu, Y. W.; Cao, B.; Peng, R.; Ding, J. D. *Biomaterials* **2013**, *34*, 9001.
- [27] Carr, R.; Evans, N. H.; Parker, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7673.
- [28] Wagenknecht, C.; Li, C. M.; Reingruber, A.; Bao, X. H.; Goebel, A.; Chen, Y. A.; Zhang, Q.; Chen, K.; Pan, J. W. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 549.
- [29] Farshchi, R.; Ramsteiner, M.; Herfort, J.; Tahraoui, A.; Grah, H. T. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 162508.
- [30] Song, F. Y.; Wei, G.; Jiang, X. X.; Li, F.; Zhu, C. J.; Cheng, Y. C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5772.
- [31] Stalder, M.; Schadt, M. *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 1948.
- [32] Jin, Q. X.; Chen, S. X.; Sang, Y. T.; Guo, H. Q.; Dong, S. Z.; Han, J. L.; Chen, W. J.; Yang, X. F.; Li, F.; Duan, P. F. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6583.
- [33] Fan, H. H.; Li, K.; Tao, T.; Zhu, X. F.; Zhang, L.; Liu, M. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200727.
- [34] Li, P. F.; Jia, Y. W.; Zhang, S. H.; Di, J. Q.; Zhang, N.; Chen, P. K. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 3951.
- [35] Sun, W. T.; Guo, J. X.; Fan, Z. M.; Yuan, L. Z.; Ye, K. Q.; Dou, C. D.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209271.
- [36] Gaedke, M.; Witte, F.; Anhäuser, J.; Hupatz, H.; Schröder, H. V.; Valkonen, A.; Rissanen, K.; Lützen, A.; Paulusa, B.; Schalley, C. A. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10003.
- [37] Maynard, J. R. J.; Gallagher, P.; Lozano, D.; Butler, P.; Goldup, S. M. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 1038.
- [38] Takaishi, K.; Hinoide, S.; Matsumoto, T.; Ema, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11852.
- [39] Sun, Z. B.; Liu, J. K.; Yuan, D. F.; Zhao, Z. H.; Zhu, X. Z.; Liu, D. H.; Peng, Q.; Zhao, C. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 4840.
- [40] Zhang, K.; Zhao, J.; Zhang, N.; Chen, J. F.; Wang, N.; Yin, X.; Zheng, X. Y.; Chen, P. K. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 1816.
- [41] Zhang, K.; Hao, M. Y.; Jin, T. Y.; Shi, Y. F.; Tian, G. Q.; Li, C. L.; Ma, H. W.; Zhang, N.; Li, Q. S.; Chen, P. K. *Chem.-Eur. J.* **2024**, *30*, e202302950.
- [42] Yuan, L.; Xu, J. W.; Yan, Z. P.; Yang, Y. F.; Mao, D.; Hu, J. J.; Ni, H. X.; Li, C. H.; Zuo, J. L.; Zheng, Y. X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, e202407277.
- [43] Shen, Y. J.; Yao, N. T.; Diao, L. N.; Yang, Y.; Chen, X. L.; Gong, H. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300840.
- [44] Xiao, X.; Cheng, Q.; Bao, S. T.; Jin, Z. X.; Sun, S. T.; Jiang, H. Y.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 20214.
- [45] Zhao, Z. H.; Zhang, M. Y.; Liu, D. H.; Zhao, C. H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7590.
- [46] Zhao, Z. H.; Liang, X.; He, M. X.; Zhang, M. Y.; Zhao, C. H. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9569.
- [47] Li, H. W.; Li, M.; Zhao, Z. H.; Chen, C. F.; Peng, Q.; Zhao, C. H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4759.
- [48] Zhao, F.; Zhao, J. Y.; Wang, Y.; Liu, H. T.; Shang, Q. H.; Wang, N.; Yin, X. D.; Zheng, X. Y.; Chen, P. K. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6226.
- [49] Zhao, F.; Zhao, J. Y.; Liu, H. T.; Wang, Y.; Duan, J. X.; Li, C. L.; Di, J. Q.; Zhang, N.; Zheng, X. Y.; Chen, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 10092.
- [50] Wu, X. G.; Huang, J. W.; Su, B. K.; Wang, S.; Yuan, L.; Zheng, W. Q.; Zhang, H.; Zheng, Y. X.; Zhu, W.; Chou, P. T. *Adv. Mater.* **2021**, *34*, 2105080.
- [51] Li, J. K.; Chen, X. Y.; Guo, Y. L.; Wang, X. C.; Sue, A. C. H.; Cao, X. Y.; Wang, X. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17958.
- [52] Zhang, Y. W.; Zhang, D. D.; Huang, T. Y.; Gillett, A. J.; Yang, L.; Hu, D. P.; Cui, L. S.; Bin, Z. Y.; Li, G. M.; Wei, J. B.; Duan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20498.
- [53] Zhang, F. Y.; Rauch, F.; Swain, A.; Marder, T. B.; Ravat, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218965.
- [54] Ye, Z. Y.; Wu, H.; Xu, Y. L.; Hua, T.; Chen, G. H.; Chen, Z. X.; Yin, X. J.; Huang, M. L.; Xu, K.; Song, X. F.; Huang, Z. Y.; Lv, X. L.; Miao, J. S.; Cao, X. S.; Yang, C. L. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2308314.
- [55] Meng, G. Y.; Zhou, J. P.; Han, X. S.; Zhao, W. L.; Zhang, Y. W.; Li,

- M.; Chen, C. F.; Zhang, D. D.; Duan, L. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2307420.
- [56] Guo, W. C.; Zhao, W. L.; Tan, K. K.; Li, M.; Chen, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202401835.
- [57] Kato, K.; Fa, S. X.; Ogoshi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202308316.
- [58] Zhang, M. Y.; Li, Z. Y.; Lu, B.; Wang, Y.; Ma, Y. D.; Zhao, C. H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6868.
- [59] Zhang, M. Y.; Li, Z. Y.; Lu, B.; Wang, Y.; Ma, Y. D.; Zhao, C. H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 2.
- [60] Liao, X. J.; Pu, D. D.; Yuan, L.; Tong, J. J.; Xing, S.; Tu, Z. L.; Zuo, J. L.; Zheng, W. H.; Zheng, Y. X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217045.
- [61] Chen, J. F.; Yin, X. D.; Wang, B. W.; Zhang, K.; Meng, G. Y.; Zhang, S. H.; Shi, Y. F.; Wang, N.; Wang, S. N.; Chen, P. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 11267.
- [62] Chen, J. F.; Gao, Q. X.; Liu, L. J.; Chen, P. K.; Wei, T. B. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 987.
- [63] Chen, J. F.; Tian, G. Q.; Liu, K. L.; Zhang, N.; Wang, N.; Yin, X. D.; Chen, P. K. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1935.
- [64] Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.
- [65] Adelizzi, B.; Chidchob, P.; Tanaka, N.; Lamers, B. A. G.; Meskers, S. C. J.; Ogi, S.; Palmans, A. R. A.; Yamaguchi, S.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16681.

(Cheng, F.)