

超高荧光量子产率圆偏振发光纳米石墨烯

干富伟 邱惠斌*

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

Circularly Polarized Luminescent Chiral Nanographene with an Ultrahigh Fluorescence Quantum Yield

Gan, Fuwei Qiu, Huibin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)材料在三维显示、光学信息存储和加密、不对称合成、光电器件等方面具有广阔的应用前景,近年来已成为前沿研究的一个热点^[1]. 衡量 CPL 材料性能优劣通常有两个关键参数,一个是荧光量子产率(Φ_F),另一个是发光不对称因子(g_{lum}). 在实际研究中, CPL 材料的 Φ_F 和 $|g_{lum}|$ 通常情况下是无法兼顾的,很少有材料可以同时具有高 Φ_F 和高 $|g_{lum}|$. 手性纳米石墨烯是一类具有非平面手性共轭结构的纳米石墨烯,在手性光学、电磁学等方面拥有其他传统手性分子可能无法具备的优势性能^[2],此外,得益于分子间相对较弱的非典型 π - π 堆积,其溶解性远好于具有类似尺寸的平面纳米石墨烯,为相关功能材料与器件的开发与优化提供了便利. 目前,以自下而上法为主的溶液化学可以精确地控制纳米石墨烯的尺寸、拓扑结构、边缘形态等,从而使纳米石墨烯能够展现出可以调节的光学性质,同时也为相应构效关系的研究提供可能^[3-4]. 然而,先前的研究工作主要着眼于提升手性纳米石墨烯的 $|g_{lum}|$ 水平,例如,在纳米石墨烯中引入长螺烯(π -共轭扩展)^[5]或杂原子^[6]可以有效提高 $|g_{lum}|$,但这些分子体系的荧光量子产率仍然比较低(通常 $\Phi_F < 60\%$). 针对如何设计具有高效发光性能的手性纳米石墨烯这一问题,目前还缺少相关的理论和实验来指导相应的研究工作.

近期,南开大学化学学院的王小野课题组报道了一种设计合成高效发光手性纳米石墨烯的新策略,即以具有超高 Φ_F 值的发色团作为核心,进行螺旋 π -共轭扩展,同时保持其前线分子轨道(FMO)的分布模式,由此使所形成的手性纳米石墨烯继承核心分子的超高效发光性

质,从而将 Φ_F 提升至 90% 以上(图 1)^[7].

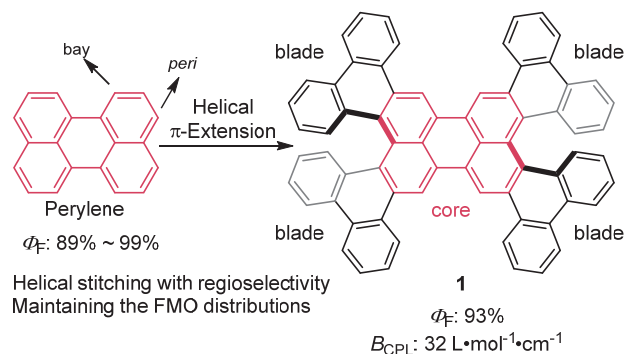


图 1 超高荧光量子产率圆偏振发光纳米石墨烯的设计思路
Figure 1 Design principle of CPL-active nanographene with ultrahigh Φ_F

该研究团队选择了荧光性质突出的花(Φ_F : 89%~99%)作为核心分子,以四重硼化的花基元为原料,通过 2-溴联苯的四重 Suzuki 偶联反应合成了以花为核的芳基衍生前驱物,接着通过 Scholl 反应合成了相应的双重螺烯 1. 反应中生成的双重螺烯是外消旋构型(1-*rac*)和内消旋构型(1-*meso*)的混合物,通过核磁共振谱确定了两者的比例大致为 3:2. 研究人员首先通过多次重结晶分离出了 1-*rac*,而 1-*meso* 则无法通过重结晶的方式进行提纯. 接着尝试通过高效液相色谱对样品进行手性分离,成功得到了内消旋体和一对对映异构体. 后续细致的结构表征证明了该体系的 Scholl 反应具有高度的区域选择性,即花分子上更加活泼的 *peri* 位在反应中倾向于优先反应,且在反应过程中没有观察到其他位置的关环产物以及重排反应的产物. 1-*rac* 和 1-*meso* 两者的吸收光谱较为相似,但是与无修饰的花相比则呈现出明显

* Corresponding author. E-mail: hbqiu@sjtu.edu.cn. Published online January 5, 2023.

的红移现象,体现了 π 共轭扩展对光谱的影响. **1-rac** 和 **1-meso** 在甲苯溶液中显示出明亮的黄色荧光,且两者具有相似的荧光光谱(最大发射波长为 562 nm),同时量子产率测试结果表明两个分子的 Φ_F 都高达 93%. 对于 **1-rac** 和 **1-meso**,理论和实验结果表明其螺烯部分的异构化能垒分别为 145.5 和 141.8 kJ/mol,证明了其具有良好的构型稳定性. **1-(P,P)**和 **1-(M,M)**的圆二色(CD)光谱呈现出良好的镜面对称图像,其 CPL 光谱表明手性纯样品的 $|g_{lum}|$ 值为 0.8×10^{-3} . 其对应的圆偏振发光亮度(B_{CPL} , $B_{CPL} = \epsilon \times \Phi_F \times |g_{lum}| / 2$)^[8]为 $32 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

研究人员还通过含时密度泛函理论(TD-DFT)计算研究了样品的前线分子轨道(图 2). 相应的理论计算表明 **1-rac** 和 **1-meso** 以及花的发光都主要由最高占据分子

轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的跃迁决定,并且三者的 FMO 分布非常相似. 此外,理论计算表明花核的螺旋 π -共轭扩展并没有显著影响分子的空穴-电子分布. 基于上述结果,作者认为保持共轭分子的 FMO 分布是使 **1-rac** 和 **1-meso** 具有超高的荧光量子产率的关键.

综上所述,该论文提出了一种开发高效发光手性纳米石墨烯的新策略,即对具有超高 Φ_F 值的核心分子进行螺旋 π -共轭扩展的同时,保持核心分子的 FMO 分布,并实现了目前手性纳米石墨烯领域最高的 Φ_F . 这是对现有 CPL 材料设计理念的一次重要补充,也为模拟辅助设计其他高效发光的大共轭分子提供了宝贵的经验.

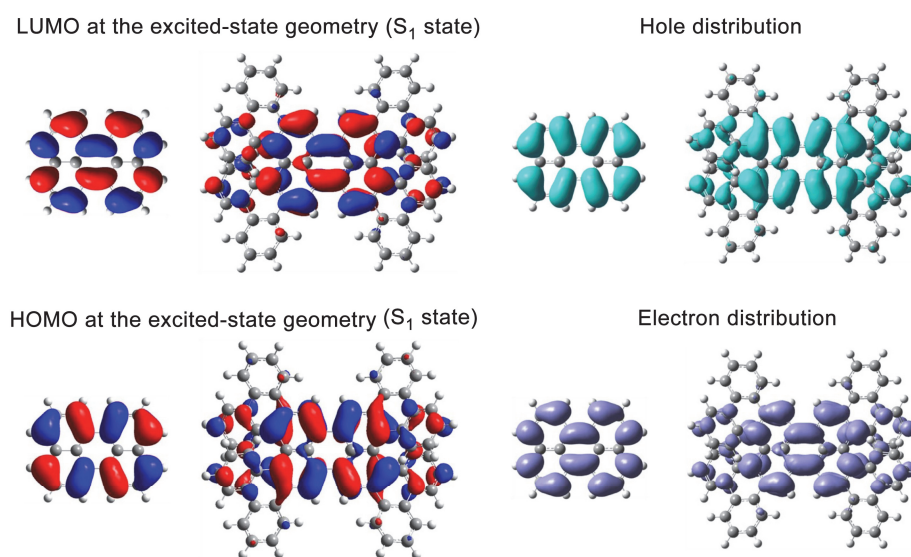


图 2 花和 **1-rac** 的前线分子轨道图(S_1 态构型)和空穴-电子分布图

Figure 2 Frontier molecular orbitals (S_1 state geometry) and hole-electron distributions of perylene and **1-rac**

References

- [1] Gong, Z.-L.; Zhu, X.; Zhou, Z.; Zhang, S.-W.; Yang, D.; Zhao, B.; Zhang, Y.-P.; Deng, J.; Cheng, Y.; Zheng, Y.-X.; Zang, S.-Q.; Kuang, H.; Duan, P.; Yuan, M.; Chen, C.-F.; Zhao, Y. S.; Zhong, Y.-W.; Tang, B. Z.; Liu, M. *Sci. China Chem.* **2021**, *64*, 2060.
- [2] Fernández-García, J. M.; Evans, P. J.; Filippone, S.; Herranz, M. A.; Martín, N. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1565.
- [3] Gu, Y.; Qiu, Z.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11499.
- [4] Zhang, Y.; Pun, S. H.; Miao, Q. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14554.
- [5] Qiu, Z.; Ju, C.-W.; Frédéric, L.; Hu, Y.; Schollmeyer, D.; Pieters, G.; Müllen, K.; Narita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4661.
- [6] Liu, Y.; Ma, Z.; Wang, Z.; Jiang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11397.
- [7] Li, J.-K.; Chen, X.-Y.; Zhao, W.-L.; Guo, Y.-L.; Zhang, Y.; Wang, X.-C.; Sue, A. C.-H.; Cao, X.-Y.; Li, M.; Chen, C.-F.; Wang, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, e202215367.
- [8] Arrico, L.; Di Bari, L.; Zinna, F. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 2920.

(Lu, Y.)