[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201709293

www.whxb.pku.edu.cn

TPE 核的螺旋手性

刘鸣华

国家纳米科学中心, 北京 100190

Helical Chirality of the TPE Core

LIU Minghua

National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China.

Email: liuminghua@nanoctr.cn

(a) TPE 及其衍生物。(b) 手性 TPE 及其衍生物的固体 ECD 和 UV 实验谱和计算谱。(c) 手性 TPE 及其衍生物的固体 VCD 实验谱和计算谱。(d) 被有机框架锁住手性的 TPE 衍生物的固体 ECD 和 VCD-IR 实验谱

2001 年, 唐本忠等基于多苯环取代的噻咯衍生物在良溶剂中不发光或发光微弱, 而在聚集状态下荧光大大增强的现象, 率先提出了“聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)”的概念¹, 经过大量实验验证和理论模拟, 他们提出了分子内运动受限是导致化合物产生 AIE 现象的主要机理²。AIE 化合物所具有的与传统有机发光材料聚集猝灭发光(aggregation-caused quenching, ACQ)现象的迥异秉性, 在聚集态或固态下较高的发光效率, 理论上可提高光电器件效率和传感器件灵敏度的优异性能等, 受到广泛关注³。

四苯基乙烯(TPE)是典型的 AIE 化合物, 在聚

集态、固态或在特定的无机、有机和有机金属框架中, 其连接多苯环的螺旋手性可以被固定(锁住), 从而可以观测到聚集诱导圆二色(aggregation-induced CD, AICD)和聚集诱导圆偏振发光(aggregation-induced CPL, AICPL)等一系列手性光谱性质^{4,5}。这一类以 TPE 为核的化合物的绝对构型的确定对于研究手性 AIE 聚合物或超分子螺旋体系, 设计构建新型手性 AIE 功能材料都有重要的意义。然而, 对于简单的 TPE-core 衍生物而言, 精确定其螺旋手性的绝对构型具有很大挑战性, 尤其是对于没有重原子(只含有 C、H)的化合物, 即使采用先进的同步辐射等 X-射线单晶衍

射技术, 仍存在一定的局限性。

近期, 厦门大学章慧教授课题组与香港科技大学唐本忠教授团队合作, 采用固体电子圆二色(electronic circular dichroism, ECD)、振动圆二色(vibrational circular dichroism, VCD)实验谱结合晶体结构分析和密度泛函理论(DFT)、含时密度泛函理论(TDDFT)计算对四苯基乙烯及其衍生物的手性立体化学特征进行了深入研究⁶。首次发现并提出在 ECD 和 VCD 谱中均存在特征指纹区, 可用于指认具有特征 TPE 核化合物的螺旋手性绝对构型(构象)⁶: (1) 若在 300–450 nm 波段内的第一个 ECD 吸收峰为正, TPE 核的螺旋手性为 *M*, 反之则为 *P* 构型; (2) 在 VCD 谱的低波数到高波数方向, 若 730–850 cm⁻¹ 区间的第一个最强 VCD 谱峰的符号为正, 则 TPE 核螺旋手性为 *M*, 反之亦然。此指纹特征区进一步被华中科技大学郑炎松教授所提供的手性 TPE 衍生物样品⁴的固体手性光谱测试所证明。该研究所得规律或可以推广至含多苯基的其它 AIE 化合物刚性发光核螺旋手性的研究, 并且对设计合成具有强圆偏振发光性能的 AIE 分子提供有益借鉴。成果以“Diagnostic Absolute Configuration Determination of Tetraphenylethene Core-Based Chiral Aggregation-Induced Emission Compounds: Particular Fingerprint Bands in Comprehensive Chiroptical Spectroscopy”为题发表于 *The Journal of Physical Chemistry C* 上⁶。

相关研究工作^{7,8}始于 2010 年 9 月, 主要由厦门大学、香港科技大学和华南理工大学的丁雷博士、胡蓉蓉副教授、李丹博士、硕士生郭栋和博

士生臧启光接力完成。李丹进行了 VCD 光谱的测试和理论计算工作并执笔写作, 手性光谱理论计算得到山西大学王越奎教授的全面指导。

References

- (1) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 37, 1740. doi: 10.1039/B105159H
- (2) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00263
- (3) Pan, L.; Luo, W.; Chen, M.; Liu, J.; Xu, L.; Hu, R.; Zhao, Z.; Qin, A.; Tang, B. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1316. [潘凌翔, 罗文文, 陈明, 刘峻恺, 徐露, 胡蓉蓉, 赵祖金, 秦安军, 唐本忠. 有机化学, **2016**, 36, 1316.] doi: 10.6023/cjoc201602020
- (4) Xiong, J. B.; Feng, H. T.; Sun, J. P.; Xie, W. Z.; Yang, D.; Liu, M.; Zheng, Y. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11469. doi: 10.1021/jacs.6b07087
- (5) Qu, H.; Wang, Y.; Li, Z.; Wang, X. C.; Fang, H.; Tian, Z.; Cao, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, doi: 10.1021/jacs.7b07657
- (6) Li, D.; Hu, R.; Guo, D.; Zang, Q.; Li, J.; Wang, Y.; Tang, B. Z.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 20947. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06679
- (7) Ding, L.; Lin, L.; Liu, C.; Li, H.; Qin, A.; Liu, Y.; Song, L.; Zhang, H.; Tang, B. Z.; Zhao, Y. *New J. Chem.* **2011**, 35, 1781. doi: 10.1039/C1NJ20185A
- (8) Zhang, H.; Yan, J.; Wu, S.; Li, D.; Wan, S.; Ding, L.; Lin, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29, 2481. [章慧, 颜建新, 吴舒婷, 李丹, 万仕刚, 丁雷, 林丽榕. 物理化学学报, **2013**, 29, 2481.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201310152