



具有强近红外吸收的手性茈萘酰亚胺阴离子自由基

张丽^{1†}, 何德志^{2†}, 张慧君^{1*}, 林建斌^{1*}

1. 厦门大学化学化工学院化学系, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 厦门 361005;

2. 瑞安市水利工程建设中心, 瑞安 325200

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: meghjzhang@xmu.edu.cn; jb.lin@xmu.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-11-21 修回, 2020-12-02 接受, 2020-12-07 网络版发表

国家自然科学基金(21772165, 21772162, 22071208)资助

摘要 以邻-湾位 π 体系扩大的手性茈萘酰亚胺(PDI)分子**1a**、**1b**为研究对象, 在此类手性分子的四氢呋喃溶液中加入 F^- 会生成稳定的手性茈萘酰亚胺类阴离子自由基(手性 $PDI^{\cdot-}$), 其紫外-可见吸收光谱最大可至1300 nm的近红外区. 电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)实验也进一步证实缺电子的**1a**、**1b**与路易斯碱发生电子转移生成顺磁性的阴离子自由基. 相比中性分子, 该类阴离子自由基的手性特征显著向长波长移动. 该类阴离子自由基不仅为阴离子- π 相互作用研究提供了借鉴, 而且有利于PDI分子的进一步应用研究.

关键词 手性, 近红外吸收, 茈萘酰亚胺, 阴离子自由基

阴离子自由基是一类带有负电荷的自由基物质. 由于存在未成对电子, 磁矩不为零, 稳定的有机阴离子自由基在非线性光学、自旋电子学、分子磁性等领域有重要的研究价值^[1,2]. 近年来, 科学家发现手性有机发色团与电磁波相互作用会产生独特的手性光学效应^[3], 并且手性骨架不同自组装方式对手性光学性质有显著的影响^[4,5]. 兼具磁性和光学活性的有机阴离子自由基, 因其能够实现单个分子内的磁性-手性相互作用而产生独特的效应得到广泛关注^[6]并有望应用在磁手性材料^[7]、量子比特^[8]等领域.

茈萘酰亚胺衍生物(简称PDI)是一类常见的功能染料分子, 因其光电性质良好且易于化学修饰等优点逐渐被发展为n-型有机半导体材料的候选者^[9]. 光、电作为清洁能源, 在催化反应、生命科学等领域越来越受到重视, 特别是近红外光具有良好的生物穿透性及暗场成像能力, 近红外光热材料在光热治疗、光激发药物

释放等领域有潜在的应用价值^[10,11]. 缺电子受体分子PDI与阴离子相互作用可以显著改变PDI的光电性质. 2013年, Goodson等人^[12]在PDI的非质子溶剂中加入路易斯碱 OH^- 或 F^- , 缺电子 π 体系PDI与阴离子发生电子转移形成顺磁性的 $PDI^{\cdot-}$, 其阴离子自由基具有强烈的近红外吸收特点(最大吸收波长接近900 nm). 为了得到具有更广吸光范围、更稳定的 $PDI^{\cdot-}$, 王朝晖课题组^[13]通过多步反应合成了“双翼型”富瓦烯稠合的双PDI分子, 该分子被二茂钴还原生成 $PDI^{\cdot-}$. 该类阴离子自由基在空气氛围、溶液或者固体状态下稳定性良好, 这将有利于PDI阴离子自由基的进一步应用研究.

通常, 对PDI茈萘环化学修饰可以调节其光电性质. 在PDI湾位或邻-湾位引入取代基由于空间位阻效应致使茈萘环扭曲可以构建手性PDI分子. 2007年, Würthner课题组^[14]首次分离到湾位溴代PDI分子的两种对映异构体(*P*和*M*对映异构体). 遗憾的是, 此类分子的手性不

引用格式: 张丽, 何德志, 张慧君, 等. 具有强近红外吸收的手性茈萘酰亚胺阴离子自由基. 科学通报, 2021, 66: 1257-1261

Zhang L, He D Z, Zhang H J, et al. Perylene diimide-based stable chiral radical anions featuring strong NIR absorptions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1257-1261, doi: 10.1360/TB-2020-1324

够稳定, 在室温条件下已经纯化的对映异构体会快速发生外消旋化. 王朝晖课题组^[15]报道的邻-湾位噻吩扩环的PDI分子也存在手性不稳定的问题, 因此限制了手性PDI分子的进一步应用.

2018年, 本课题组^[16]合成了一类稳定的基于PDI的手性分子, 该类分子手性翻转能垒很高难发生外消旋化, 从而可以进行分离表征及进一步的应用研究. 鉴于PDI⁻在有机光电材料、生物传感等领域的发展潜力, 我们设想以稳定手性PDI分子出发, 制备具有光学活性的阴离子自由基将会为下一步的材料应用奠定基础. 并且, π 体系扩环的手性PDI分子具有大的共轭面, 其生成的手性阴离子自由基有望在近红外区有更广的吸收范围以及新颖的手性特征. 此外, 探究手性PDI⁻的性质将有利于阴离子- π 相互作用的深入研究.

1 实验

以本课题组^[16,17]合成的化合物**1a**、**1b**为研究对象(图1), 与萘环相连的杂芳烃由于部分重叠产生的位阻效应会使PDI母核扭曲, 从而形成具有稳定手性的化合物**1a-P**、**1a-M**以及**1b-P**、**1b-M**. 这4种对映异构体通过大赛路手性IF柱分离获得(流动相比比例为DCM:PE = 13:7, 流速为2.5 mL/min).

利用SHIMADZU UV-2700紫外-可见分光光谱仪进行紫外吸收测试; 通过Bio-Logic-Science Instrument MOS-500圆二色光谱仪进行圆二色(CD)光谱测试; 光谱测试均采用1 cm石英比色皿, CD光谱中狭缝宽度均为2 nm; 利用Bruker EMX-10/12 电子顺磁共振波谱仪于常温(300 K)下进行电子顺磁共振测试.

2 结果和讨论

选择化合物**1a-M**来探究在路易斯碱存在下是否会生成手性**1a-M⁻**. 实验发现, 在**1a-M**的四氢呋喃溶液中, 逐量加入四丁基氟化铵(Bu_4NF), 肉眼可见溶液迅速由浅紫色变为蓝色. 图2(a)为**1a-M**溶液中加入不同当量 Bu_4NF 的紫外-可见吸收光谱图, 从图谱中可以观察到随着溶液中 F^- 浓度增加, 原有的574、740 nm处吸收峰强度显著降低, 伴随长波长680、860、980、1070 nm处出现新的吸收峰. 此红移现象与文献^[12]报道生成PDI⁻的变化类似. 值得注意的是, 萘环未经修饰的PDI⁻最大吸收波长为960 nm^[18], 邻-湾位 π 体系扩大的PDI分子**1a-M**由于具有更大的共轭面, 生成的**1a-M⁻**最大吸收波长可至1070 nm, 表现出更广的近红外吸收.

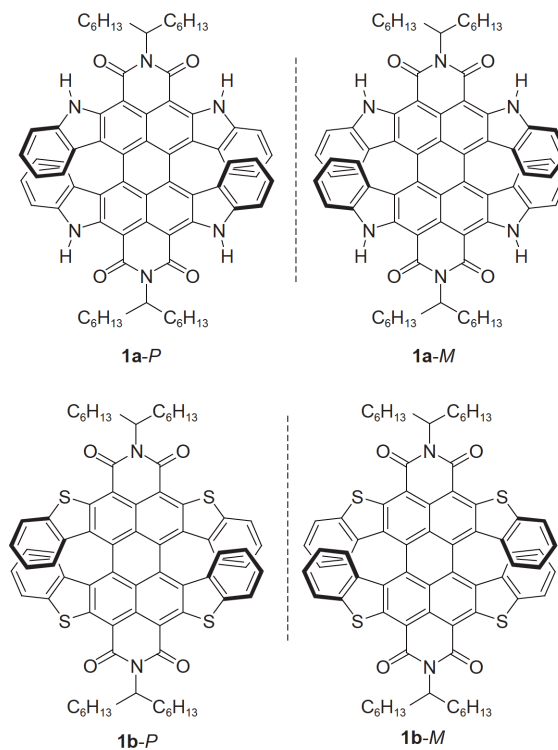


图1 化合物**1a**、**1b**的结构
Figure 1 Chemical structures of compounds **1a** and **1b**

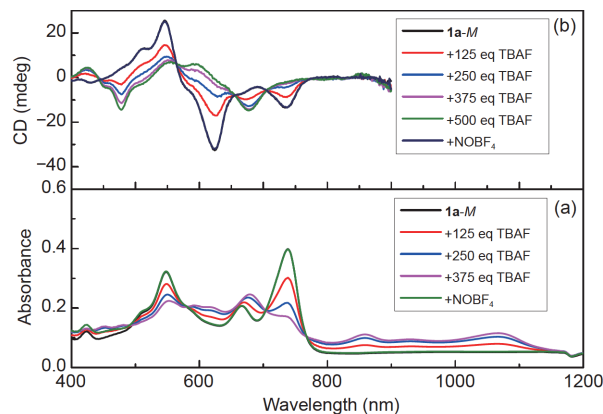


图2 **1a-M**(10 $\mu\text{mol/L}$, THF)加入不同当量TBAF(0.5 mol/L, THF)的紫外-可见吸收光谱(a)和CD光谱(b)
Figure 2 UV-visible absorption spectra (a) and CD spectra (b) of **1a-M** (10 $\mu\text{mol/L}$ in THF) with TBAF (0.5 mol/L in THF)

1a-M具有非常稳定的手性特征, 因此对**1a-M**加入不同当量 Bu_4NF 后的CD光谱进行了测试. 由图2(b)可见, 加入 Bu_4NF 前后**1a-M**的CD光谱发生了显著的变化, 具体表现在随着溶液中 F^- 浓度增大, 原有的624 nm处CD信号消失, 545 nm处的CD强度明显减弱. 与此同时, 680 nm处出现新的中等强度的CD峰, 并且在长波长

860 nm出现微弱的CD信号峰. 与中性的**1a-M**相比, 其手性特征明显向长波长传递.

紫外吸收光谱与CD光谱的变化均说明缺电 π 体系**1a-M**容易被路易斯强碱 F^- 还原生成**1a-M⁻**. 在**1a-M⁻**溶液中加入 $NOBF_4$ 会快速氧化**1a-M⁻**重新生成**1a-M**, 该过程可以观察到溶液由蓝色恢复至浅紫色, 从紫外吸收光谱和CD光谱可见曲线完全恢复至中性**1a-M**的状态.

为了验证**1a-M**与路易斯碱是通过电子转移的过程生成**1a-M⁻**, 对**1a-M⁻**进行了电子顺磁共振实验(electron paramagnetic resonance, EPR). 如图3所示, **1a-M**为抗磁性物种, 没有EPR信号; 在**1a-M**的四氢呋喃溶液中加入TBAF后, 可以得到超精细分裂结构的EPR谱图, 由谱图换算 g 值为2.005, 继续加入 $NOBF_4$, EPR信号消失. **1a-M⁻**的EPR谱图和 g 值与文献[19,20]报道的顺磁性PDI⁻的波谱特征类似. **1a-M⁻**酰亚胺的氮原子和4组杂芳烃的氢原子是形成这种超精细分裂结构EPR谱图的关键, 表明电子云密度离域在整个 π 共轭体系上, 因此与**1a-M**相比, **1a-M⁻**有明显的吸收和CD变化.

为了探究含不同杂原子的 π 体系扩大对PDI⁻光物理性质的影响, 测试了生成**1b-P⁻**的紫外-可见吸收光谱和CD光谱. 在**1b-P**的四氢呋喃溶液中加入TBAF, 溶液颜色立即由浅紫色转变为蓝色. 由图4(a)可见, 随着溶液中 F^- 浓度增加, **1b-P**原有的542、738 nm处吸收峰强度下降, 在900~1330 nm范围内出现新的吸收宽峰, 相比于中性**1b-P**的最大吸收波长在738 nm, **1b-P⁻**最大

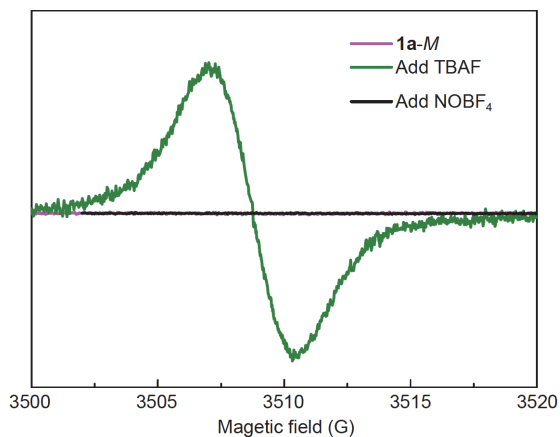


图3 **1a-M**(10 μ mol/L, THF)的EPR光谱及依次加入TBAF、 $NOBF_4$ 的EPR光谱

Figure 3 EPR spectra (THF, 300 K) of **1a-M** (10 μ mol/L in THF) and EPR spectra of TBAF and $NOBF_4$ were added into **1a-M** successively

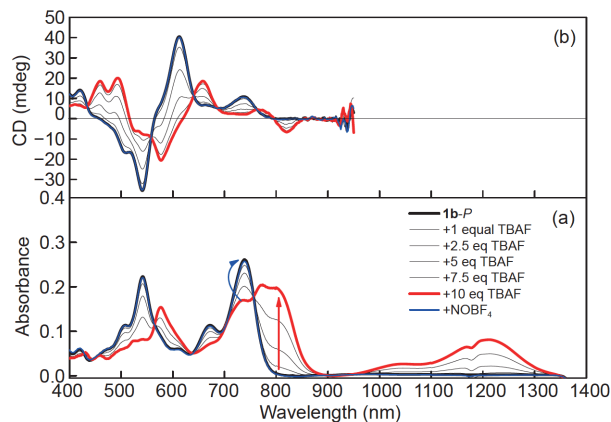


图4 **1b-P**(10 μ mol/L, THF)加入不同当量TBAF(10 mmol/L, THF)的紫外-可见吸收光谱(a)和CD光谱(b)

Figure 4 UV-visible absorption spectra (a) and CD spectra (b) of **1b-P** (10 μ mol/L in THF) with TBAF (10 mmol/L in THF)

吸收波长可至1207 nm; 与**1a-M⁻**相比, **1b-P⁻**在近红外区有更广的吸收范围. 图4(b)为**1b-P**加入不同当量 F^- 的CD光谱, **1b-P⁻**在长波长658、820 nm处形成新的中等强度的CD信号峰, 表明**1b-P⁻**的手性特征向更长的近红外波长区域移动. 同样, **1b-P⁻**在氧化剂 $NOBF_4$ 的作用下会重新生成中性**1b-P**. 这些数据说明含不同杂原子 π 体系扩大的PDI分子与阴离子相互作用可以生成结构相似但性质略有差别的阴离子自由基, 这种不同杂原子修饰的策略将有利于调节PDI⁻的光物理性质.

在**1b-P**的四氢呋喃溶液中依次加入TBAF、 $NOBF_4$ 后, 测其EPR谱. 如图5所示, **1b-P**没有EPR信号,

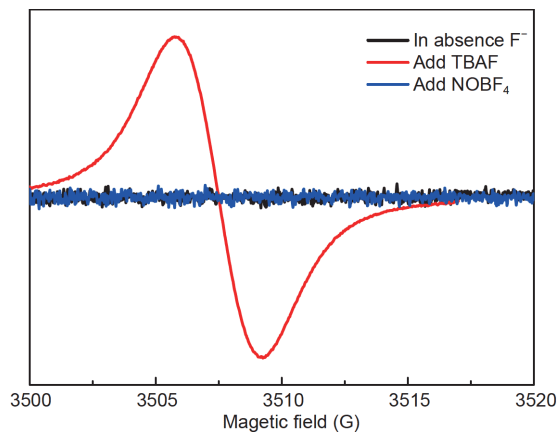


图5 **1b-P**(10 μ mol/L, THF)的EPR光谱及依次加入TBAF、 $NOBF_4$ 的EPR光谱

Figure 5 EPR spectra (THF, 300 K) of neutral **1b-P**(10 μ mol/L, THF) and EPR spectra of TBAF and $NOBF_4$ were added into **1b-P** successively

在加入 F^- 后,生成 $1b-P^{\cdot-}$ 。EPR谱图表现出超精细分裂结构,由图换算 g 值为2.005,继续加入氧化剂 $NOBF_4$ 会使EPR信号消失。 $1b-P^{\cdot-}$ 的EPR谱图与 $1a-M^{\cdot-}$ 的结果一致,表明中性PDI分子与 F^- 发生电子转移生成顺磁性 $PDI^{\cdot-}$,其电子云密度离域在整个共轭平面上。

3 结论

本文以邻-湾位 π 体系扩大的手性PDI分子**1a**、**1b**

为研究对象,探究其与路易斯碱 F^- 相互作用生成手性 $PDI^{\cdot-}$ 的性质。实验结果表明**1a-M**或**1b-P**与富电子 F^- 发生电子转移生成稳定的 $1a-M^{\cdot-}$ 或 $1b-P^{\cdot-}$,这两种手性阴离子自由基具有广泛的吸光范围,最大吸收波长可至1200 nm近红外区。此外,相比中性PDI分子,此类阴离子自由基的手性特征明显向长波长传递。这类具有近红外吸收的手性 $PDI^{\cdot-}$ 将有望应用在有机电子材料、磁手性材料、光热治疗等前沿领域中。

参考文献

- 1 Ai X, Evans E W, Dong S, et al. Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission. *Nature*, 2018, 563: 536–540
- 2 Joo Y, Agarkar V, Sung S H, et al. A nonconjugated radical polymer glass with high electrical conductivity. *Science*, 2018, 359: 1391–1395
- 3 Pop F, Zigon N, Avarvari N. Main-group-based electro- and photoactive chiral materials. *Chem Rev*, 2019, 119: 8435–8478
- 4 Chen K, Jiao T, Li J, et al. Chiral nanostructured composite films via solvent-tuned self-assembly and their enantioselective performances. *Langmuir*, 2019, 35: 3337–3345
- 5 Ma K, Chen W, Jiao T, et al. Boosting the circularly polarized luminescence of small organic molecules via multi-dimensional morphology control. *Chem Sci*, 2019, 10: 6821–6827
- 6 Sessoli R, Boulon M E, Caneschi A, et al. Strong magneto-chiral dichroism in a paramagnetic molecular helix observed by hard X-rays. *Nat Phys*, 2015, 11: 69–74
- 7 Kato K, Furukawa K, Mori T, et al. Porphyrin-based air-stable helical radicals. *Chem Eur J*, 2018, 24: 572–575
- 8 Sato K, Nakazawa S, Rahimi R, et al. Molecular electron-spin quantum computers and quantum information processing: Pulse-based electron magnetic resonance spin technology applied to matter spin-qubits. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3739–3754
- 9 Nowak-Król A, Shoyama K, Stolte M, et al. Naphthalene and perylene diimides—Better alternatives to fullerenes for organic electronics? *Chem Commun*, 2018, 54: 13763–13772
- 10 Lü B Z, Chen Y F, Li P Y, et al. Stable radical anions generated from a porous perylenediimide metal-organic framework for boosting near-infrared photothermal conversion. *Nat Commun*, 2019, 10: 767–774
- 11 Jiao Y, Liu K, Wang G, et al. Supramolecular free radicals: Near-infrared organic materials with enhanced photothermal conversion. *Chem Sci*, 2015, 6: 3975–3980
- 12 Goodson F S, Panda D K, Ray S, et al. Tunable electronic interactions between anions and perylenediimide. *Org Biomol Chem*, 2013, 11: 4797–4803
- 13 Zhang A, Jiang W, Wang Z. Fulvalene-embedded perylene diimide and its stable radical anion. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 752–757
- 14 Osswald P, Würthner F. Effects of bay substituents on the racemization barriers of perylene bisimides: Resolution of atropo-enantiomers. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 14319–14326
- 15 Zeng C, Xiao C, Feng X, et al. Electron-transporting bis(heterotetracenes) with tunable helical packing. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 10933–10937
- 16 Zhang L. Olefination and core-extension of perylene diimide derivatives (in Chinese). Master Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2018 [张丽. 茈萘亚胺功能分子的烯基化反应及邻-湾位扩环研究. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2018]
- 17 Yue W, Jiang W, Böckmann M, et al. Regioselective functionalization of core-persubstituted perylene diimides. *Chem Eur J*, 2014, 20: 5209–5213
- 18 Marcon R O, Brochsztein S. Aggregation of 3,4,9,10-perylenediimide radical anions and dianions generated by reduction with dithionite in aqueous solutions. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 1747–1752
- 19 Che Y, Datar A, Yang X, et al. Enhancing one-dimensional charge transport through intermolecular π -electron delocalization: Conductivity improvement for organic nanobelts. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6354–6355
- 20 Fukuzumi S, Ohkubo K, Ortiz J, et al. Control of photoinduced electron transfer in zinc phthalocyanine-perylenediimide dyad and triad by the magnesium ion. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 10744–10752

Summary for “具有强近红外吸收的手性酞亚胺阴离子自由基”

Perylene diimide-based stable chiral radical anions featuring strong NIR absorptions

Li Zhang^{1†}, Dezhi He^{2†}, Hui-Jun Zhang^{1*} & Jianbin Lin^{1*}

¹ Key Laboratory of Spectrochemical Analysis and Instrumentation, Ministry of Education, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

² Ruian Water Affairs Bureau, Ruian 325200, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: meghjzhang@xmu.edu.cn; jb.lin@xmu.edu.cn

Air-stable helical radical anions represent a class of promising multifunctional molecules due to their intriguing magnetic and chiroptical properties. Twisting of the PDI core engendered by steric repulsion between the encumbered *bay*-substituents leads to the occurrence of atrop-enantiomers (*P*- and *M*-enantiomers). However, despite significant distortion in these *bay*-substituted and *ortho*-fused PDI systems, a fast interconversion process between the *P*- and *M*-enantiomers prevents the isolation of enantiopure derivatives for further applications. As the activation parameters for conformational chiral systems are influenced by the size of the substituents, we speculated that annulation of four indole/benzothiophene rings to perylene skeleton with heteroatom at *ortho*-position should lead to conformationally stable double-[7] heterohelicene **1a** (X = NH) and **1b** (X = S) with overlapping terminal aromatic rings. The rigidity of the π -skeleton can be further enhanced via the hydrogen bonds and chalcogen bonds. The incorporation of heteroatoms in helicenes would offer the possibility to tune their bandgap. Based on our recent work, **1a** and **1b** were synthesized readily, and enantiomers could be completely separated by using chiral HPLC. Their opto-physical properties were studied by absorption and CD spectroscopy. The introduction of four fused rings induced a further bathochromic shift to NIR. More importantly, **1a** and **1b** still shows high g_{abs} factor even above a wavelength of 700 nm, which enables its application in advanced chiroptical devices. In addition, *Ortho*- π -extended PDI double-[7] hetero-helicenes **1a** and **1b** could be transformed to the corresponding radical anions with addition of fluoride anion in tetrahydrofuran solution. These novel radical anions exhibited broad UV-vis absorption spectra up to 1300 nm and clear CD bands in the NIR region. EPR experiments further confirmed the formation of paramagnetic PDI⁻. Interesting, the radical anions could survive in the solution in air for hours. This work can provide a new platform for indepth study on anion- π interactions, and therefore can facilitate further investigation on their applications.

chiral, near infrared absorption, perylene imide, anions

doi: [10.1360/TB-2020-1324](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1324)