

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-16

近红外吸收手性氟硼配合物研究进展

段思康, 庞邦辉, 董笑涵, 周青云, 王思斯*, 卢 华*

(杭州师范大学 材料与化学化工学院, 有机硅化学与材料教育部重点实验室, 有机硅材料技术全省重点实验室,
浙江 杭州 311121)

摘要: 近红外(NIR)吸收手性分子材料兼具手性光学活性和近红外激发特性,在圆偏振光探测、生物成像、光诊疗及生物传感等前沿领域展现出广阔的应用前景。其中,近红外吸收手性氟硼配合物融合了氟硼骨架优异的光物理特性如高摩尔吸光系数、良好的光稳定性及激发态易调控等与手性特征,成为当前手性材料的研究热点。本文从分子设计策略与构效关系出发,综述近红外吸收手性氟硼配合物的主要构建策略,包括手性基团诱导、不对称催化硼手性构筑、螺烯型骨架构建及超分子手性组装四种主要途径,重点分析结构修饰对其手性光学性能的影响与机制。在此基础上,总结当前研究在近红外响应深度拓展、手性光学因子提升以及实际应用转化等方面面临的关键挑战,以期新型高性能近红外吸收手性光学材料的设计与应用提供参考。

关键词: 近红外吸收; 手性; 氟硼配合物; BODIPY; 圆偏振发光

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260212

CSTR: 32170.14.CJL.20260212

Research Progress on Near-Infrared Absorbing Chiral Fluoroboron Complexes

DUAN Sikang, PANG Banghui, DONG Xiaohan, ZHOU Qingyun, WANG Sisi*, LU Hua*

(College of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

* Corresponding Authors, E-mail: sisiwang@hznu.edu.cn; hualu@hznu.edu.cn

Abstract: Near-infrared (NIR) absorbing chiral molecular materials combine chiral optical activity with near-infrared excitation properties, demonstrating broad application prospects in cutting-edge fields such as circularly polarized light detection, bioimaging, phototheranostics, and biosensing. Among these, NIR-absorbing chiral fluoroboron complexes, which integrate the excellent photophysical properties with chiral features of the fluoroboron framework, such as high molar extinction coefficients, good photostability, and tunable excited states, have emerged as a research hotspot at the intersection of chiral materials. This review summarizes the construction strategies for NIR-absorbing chiral fluoroboron complexes from the perspectives of structure - activity relationships. It covers four main approaches including chiral group induction, asymmetric catalytic construction of boron-stereogenic centers, helix-type skeleton construction and supramolecular chiral assembly. The focus is on analyzing the effects and mechanisms of structural modifications on chiral optical properties. The review also summarizes the key challenges in current research, including expanding the NIR response depth, enhancing the chiral optical factor, improving water solubility, and facilitating practical application translation, aiming to provide a reference for the design and application of new high-performance NIR-absorbing chiral optical materials.

Keywords: NIR absorption; chirality; fluoroboron complexes; BODIPY; circularly polarized luminescence

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(No.22571064, 22401067)和杭州师范大学交叉学科研究项目基金(No.2024JCXK01)资助

Acknowledgements: This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 22571064, 22401067) and the Interdisciplinary Research Fund of Hangzhou Normal University (Grant No. 2024JCXK01).

1 引 言

手性是自然界的基本属性之一,从分子层面的氨基酸、糖类分子到宏观的螺旋植物、贝壳结构,手性现象在自然界中普遍存在^[1]。手性分子是指不能与其镜像完全重合的分子,这一特性使其在与偏振光相互作用时表现出独特的光学行为^[2]。当手性分子与圆偏振光相互作用时,其对左旋和右旋圆偏振光的吸收程度不同,产生圆二色性(Circular Dichroism, CD)信号,反映分子基态的手性结构信息;而当手性发光体系受激发射时,其发射的左旋和右旋圆偏振光强度不等,产生圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)现象,反映分子激发态的手性结构信息^[3]。CD和CPL分别从基态和激发态两个维度表征手性材料的光学活性,共同构成了手性光谱学的核心内容。手性材料在光诊疗、三维显示、信息存储与加密、生物成像以及手性光电子器件等领域具有广阔的应用前景^[4-9]。

相较于可见光,近红外(NIR)光学窗口具备组织穿透深度大、生物背景荧光弱、光散射效应低等优势,能够有效降低光损伤,在生物医学成像、光诊疗及生物传感等领域具有显著优势而展现出巨大应用潜力^[10-13]。与此同时,圆偏振光作为一种携带角动量的特殊光场,在量子通信和信息加密等方面具有重要应用价值^[14]。将手性光学特性与近红外光响应相结合,发展具有近红外吸收/激发的手性分子材料,不仅能够实现深层组织的高分辨成像和更精准更高效的光诊疗,还有望通过手性分子与生物体内的手性环境发生选择性相互作用,实现对肿瘤细胞或特定生物标志物的靶向识别,提高诊疗的选择性和专一性^[15-16]。然而,构建近红外吸收手性分子材料具有很大的挑战性,大多数已报道的近红外手性材料仅在近红外窗口发射,而其吸收/激发仍位于可见光。真正实现近红外吸收/激发的手性分子材料仍然有限^[17-20]。如手性金属配合物的吸收通常来自于配体,尽管有报道金属配合物的近红外圆偏振发光,但其吸收/激发波长在紫外和可见光区^[21]。

氟硼配合物(Boron Dipyrromethene, BODIPY)及其衍生物凭借高摩尔消光系数、优异荧光量子产率、出色光稳定性以及灵活的结构可修饰性等而成为构筑手性材料的重要平台^[22-24]。自1997年

首例手性氟硼配合物被报道以来^[25],国内外多个研究团队围绕该方向开展了大量系统性的研究工作,发展出多种构筑近红外手性氟硼配合物的策略。根据手性来源及构筑方式的不同,这些策略可归纳为四种主要类型:手性基团诱导、不对称催化硼手性构筑、螺烯型骨架构筑以及超分子手性组装等策略(图1)。四种策略各具特色,外围手性诱导策略无需重构核心骨架,仅通过外围修饰即可协同调控光谱响应与手性性能;硼中心手性策略将手性中心直接构建于硼原子上,实现对分子立体化学的精准控制;螺烯型手性通过分子骨架的螺旋扭曲实现手性中心与发光中心的高度融合,有利于手性信号的放大;超分子手性组装则利用非共价相互作用将手性从分子层面传递至介观尺度,获得增强的光学响应。

吸收不对称因子(g_{abs})为摩尔圆二色系数($\Delta\epsilon$)与非偏振光摩尔吸光系数(ϵ)的比值,是衡量一个手性体系对左旋和右旋圆偏振光吸收能力差异的关键参数,其计算公式如下:

$$g_{\text{abs}} = \frac{(\epsilon_L - \epsilon_R)}{(\epsilon_L + \epsilon_R)/2} = \frac{2(\epsilon_L - \epsilon_R)}{(\epsilon_L + \epsilon_R)} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\text{ellipticity}}{32980 \times \text{absorbance}} \quad \#(1)$$

式中, ϵ_L 和 ϵ_R 分别表示手性分子对左旋和右旋圆偏振光的摩尔吸光系数。实验中也可根据圆二色谱测得的椭圆率(单位:毫度, mdeg)与吸光度数据计算,在量子化学计算中,其大小理论上是由电子跃迁的性质所决定^[26-27]:

$$g_{\text{abs}} = \frac{4R}{D} \quad \#(2)$$

式中, R 表示转动强度, $R = \text{Im}(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{m}) = |\boldsymbol{\mu}| |\boldsymbol{m}| \cos\theta$; $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\boldsymbol{m}$ 分别表示电跃迁偶极矩和磁跃迁偶极矩,而 θ 为二者之间的夹角; D 表示偶极强度, $D = |\boldsymbol{\mu}|^2 + |\boldsymbol{m}|^2$ 。由此可得出下式:

$$g_{\text{abs}} = 4 \frac{|\boldsymbol{\mu}| |\boldsymbol{m}| \cos\theta}{|\boldsymbol{\mu}|^2 + |\boldsymbol{m}|^2} \quad \#(3)$$

当 $|\boldsymbol{\mu}| = |\boldsymbol{m}|$ 且两者平行或反平行(即 $\cos\theta = \pm 1$)时, $|g_{\text{abs}}|$ 可达到最大值2。对于大多数有机分子而言, $|\boldsymbol{m}|$ 约为 10^{-20} (单位:esu·cm),而 $|\boldsymbol{\mu}|$ 约为 10^{-18} (单位:erg·G⁻¹),后者远大于前者,所以上式可以简化为:

$$g_{\text{abs}} \cong 4 \frac{|\boldsymbol{m}|}{|\boldsymbol{\mu}|} \cos\theta \quad \#(4)$$

常规调控手段中,单纯降低 $|\boldsymbol{\mu}|$ 虽可提升 g_{abs} ,但会同步降低摩尔吸光度造成光捕获能力下降。

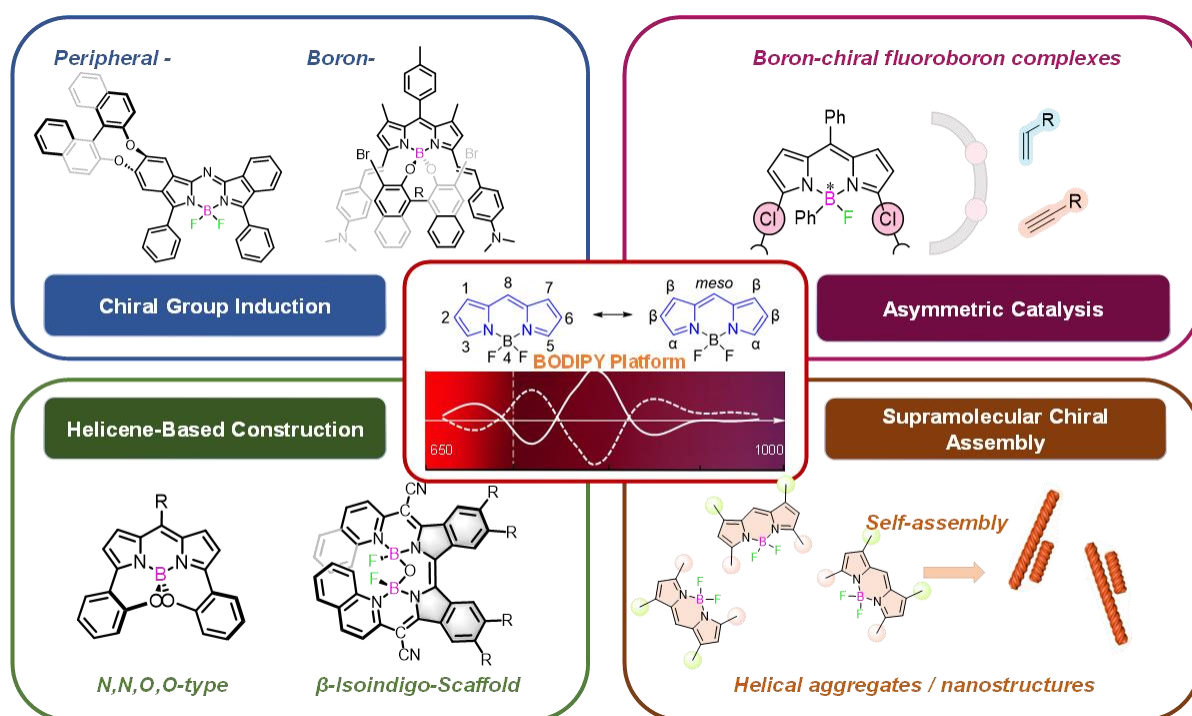


图1 近红外吸收手性氟硼配合物的构筑策略

Fig. 1 Construction strategies of Near-infrared absorbing chiral fluoroboron complexes

因此,兼顾高 g_{abs} 与高摩尔吸光度的最优策略,是调控电跃迁偶极矩与磁跃迁偶极矩的空间夹角。当 $\theta=0^\circ$ 或 180° 时, $\cos\theta=\pm 1$, 跃迁偶极矩间耦合效应最强,旋转强度达到最大值;当 $\theta=90^\circ$ 时, $\cos\theta=0$, 电、磁跃迁偶极矩相互正交,耦合贡献消失,旋转强度为零。

在已有氟硼配合物光物理性质和圆偏振发光材料研究基础上,本文进一步聚焦于兼具近红外吸收与手性光学响应的氟硼配合物体系,系统梳理其研究进展,重点分析不同手性来源和构筑方式对光物理性质,特别是手性光学性能如 $\Delta\epsilon$ 和 g_{abs} 的影响规律(表S1)。总结当前研究在近红外响应拓展、手性光学因子提升及应用转化等方面面临的关键挑战,并对未来发展方向进行展望。

2 光学活性设计策略

2.1 手性基团诱导

外围手性基团诱导策略是近红外吸收手性氟硼配合物合成与性能调控的重要途径,该策略在近红外发色团上引入手性基团,借助手性单元与中心发色团之间的电子耦合、空间相互作用或分子内电荷转移(ICT)效应,实现手性信息的传递,从而赋予近红外手性光学活性。该策略无需改变氟硼配合物的核心结构,仅通过简单的外围修饰,

即可实现近红外光谱响应与手性光学性能的协同调控,兼具简便性与灵活性,成为近年来该领域的研究热点之一。

2.1.1 外围手性基团诱导策略

早在1997年,Gossauer等^[25]首次合成了基于尿胆素衍生物的外围手性基团诱导型光学活性氟硼配合物,但吸收光谱仅在可见光区。直到2016年,Zhang等^[28]在芳环共轭 Aza-BODIPY(氮杂氟硼二吡咯)外围引入光学纯 BINOL(1,1'-联-2-萘酚)合成得到配合物1和2(图2a),成功将手性光学活性拓展至近红外区域。所得配合物的吸收和发射峰分别位于722 nm和754 nm。联萘酚单元的轴向手性有效传递至中心发色团,使配合物1和配合物2在近红外区域均呈现明显的圆二色性信号(图2b),配合物1的 $\Delta\epsilon$ 为 $13.78 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 吸收不对称因子 $|g_{\text{abs}}|$ 为 1.4×10^{-4} ; 配合物2的 $\Delta\epsilon$ 为 $28.73 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 吸收不对称因子 $|g_{\text{abs}}|$ 为 2.6×10^{-4} , 表明多手性单元的协同诱导效应可显著增强手性光学活性。然而联萘酚单元与中心发色团的电子耦合作用较弱,HOMO-LUMO电子跃迁主要局域在中心BODIPY发色团,导致 $|g_{\text{abs}}|$ 值仅在 10^{-4} 量级。

2.1.2 硼位手性基团诱导策略

由于BODIPY母核具有 C_{2v} 对称性,并不具备手性。因此,早期研究主要集中于通过手性诱导

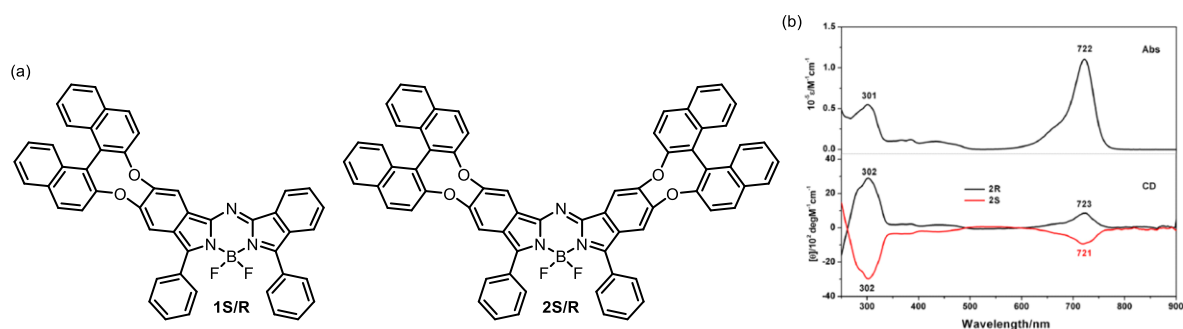


图2 (a)配合物1和2的结构;(b)2在二氯甲烷中的电子紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱与圆二色(CD)光谱

Fig. 2 (a) Structures of complexes 1 and 2; (b) Electronic UV-Vis absorption and CD spectra of 2 in dichloromethane solution

策略引入手性。手性中心既可构建于二吡咯骨架外围,也可通过硼中心氟原子被其他亲核试剂取代而产生。后者主要是通过烷基、芳基或炔基取代基的亲核取代将 F-BODIPYs 转化为 C-BODIPYs^[29-30];或通过醇酚基团的亲核取代转化为 O-BODIPYs,该构建方法无需不对称催化或手性拆分,直接采用商业可得的对映纯 BINOL 经一步取代即可实现,结构多样性易于构建。更重要的是,该方法能有效地将手性传递至 BODIPY 的共轭体系,其 Cotton 效应(科顿效应)的位置与 BODIPY 的主吸收带高度匹配。

2014 年 dela Moya 团队^[31]通过在硼位引入光学纯 BINOL,报道了第一例具有圆偏振发光性能的 BODIPY 衍生物,其最大吸收波长为 525 nm, $|g_{\text{abs}}|$ 介于 $7.4 \sim 9.3 \times 10^{-4}$ 之间,发光不对称因子 $|g_{\text{lum}}|$ 介于 $7.1 \sim 8.5 \times 10^{-4}$ 之间。该方法仅需将单一发色团与手性单元直接结合,无须设计结构复杂的分子体系,为简单有机分子实现圆偏振发光提供了新思路。随后,将光学纯 BINOL 引入具有近红外吸收的 BODIPY 硼位的研究相继被报道。例如,该团队将其引入在 3,5-二甲氨基苯乙烯基修饰的母核硼位^[32],开发了系列 3,5-双(4-氨基苯乙烯基)BODIPY 配合物(图 3a)。其中,配合物 3 在氯仿中吸收达到 701 nm,在近红外区展现出强烈的 Cotton 效应,吸收不对称因子 $|g_{\text{abs}}|$ 达 2.5×10^{-3} ,发光不对称因子 $|g_{\text{lum}}|$ 达 1.1×10^{-3} ,圆偏振发光亮度 $B_{\text{CPL}} = 25 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。同时,通过水溶性基团修饰,配合物 4 在水溶液中仍能保持优异的近红外 CPL 活性,其 $|g_{\text{lum}}| = 1.25 \times 10^{-3}$,解决了传统手性氟硼配合物水溶性差、难以应用于生物场景的难题,为其在生物医学领域的应用奠定了基础。

该团队在研究过程中还发现,可以通过改变 BINOL 单元的电子特性进而调控分子内 ICT 态的

布居,实现 CPL 信号的反转^[33]。例如, BINOL 基配合物 5a 因存在强 ICT 效应,电子从富电子 BINOL 单元向缺电子 BODIPY 核心转移,其 CPL 信号 ($g_{\text{lum}} = +0.7 \times 10^{-3}$) 与 CD 信号符号相反;而 3,3'-二溴 BINOL 基配合物 5b 中,溴原子的吸电子效应显著抑制 ICT 过程,导致其 CPL 信号 ($g_{\text{lum}} = -0.6 \times 10^{-3}$) 与 CD 信号符号一致。这一发现提供了一种无需改变分子绝对构型即可切换 CPL 符号的新策略,对构建动态光子器件具有重要意义。2024 年,该团队^[34]在前期工作的基础上,将小分子硼手性 6 应用于活细胞的 CPL 激光扫描共聚焦显微镜成像(图 3b),尽管 $|g_{\text{lum}}|$ 值仅约 10^{-3} ,但得益于较高的荧光量子产率以及手性探针在细胞中所产生的“军官与士兵效应”放大作用,仍能获得清晰的 CPL 成像信号。(S)-6 标记的脂滴在 L-CPL 通道中呈现更高对比度,使用 (R)-6 时左右通道对比度则恰好相反。该发现后续研究手性分子在细胞内的立体选择性相互作用、手性药物分布及动态过程提供了新的成像工具。

2025 年, Huang 等人^[35]则将光学纯 BINOL 引入硼-甲瓚骨架,成功构建了两类光学纯的手性氟硼配合物。其中一类为单甲瓚配合物 7a~7g(图 4a),通过在硼中心引入 BINOL 衍生手性配体。该类配合物呈现 500~750 nm 的宽谱 CD 信号(图 4b),且光热转换效率高达 55%~65%(图 4c),可作为红光介导聚合反应的高效催化剂(图 4d),实现了手性光学性能与催化功能的集成。另一类为双甲瓚配合物 8a~8c(图 4e),将手性单元嵌入共轭骨架,形成独特的双发色团结构;该结构通过激子耦合作用,使配合物 8a 在近红外区域 760 nm 的吸收不对称因子 $|g_{\text{abs}}|$ 提升至 0.7×10^{-3} ,是单甲瓚类配合物的两倍,显著提升了手性光学响应强度。此外,部分双甲瓚配合物还展现出聚集诱导发光

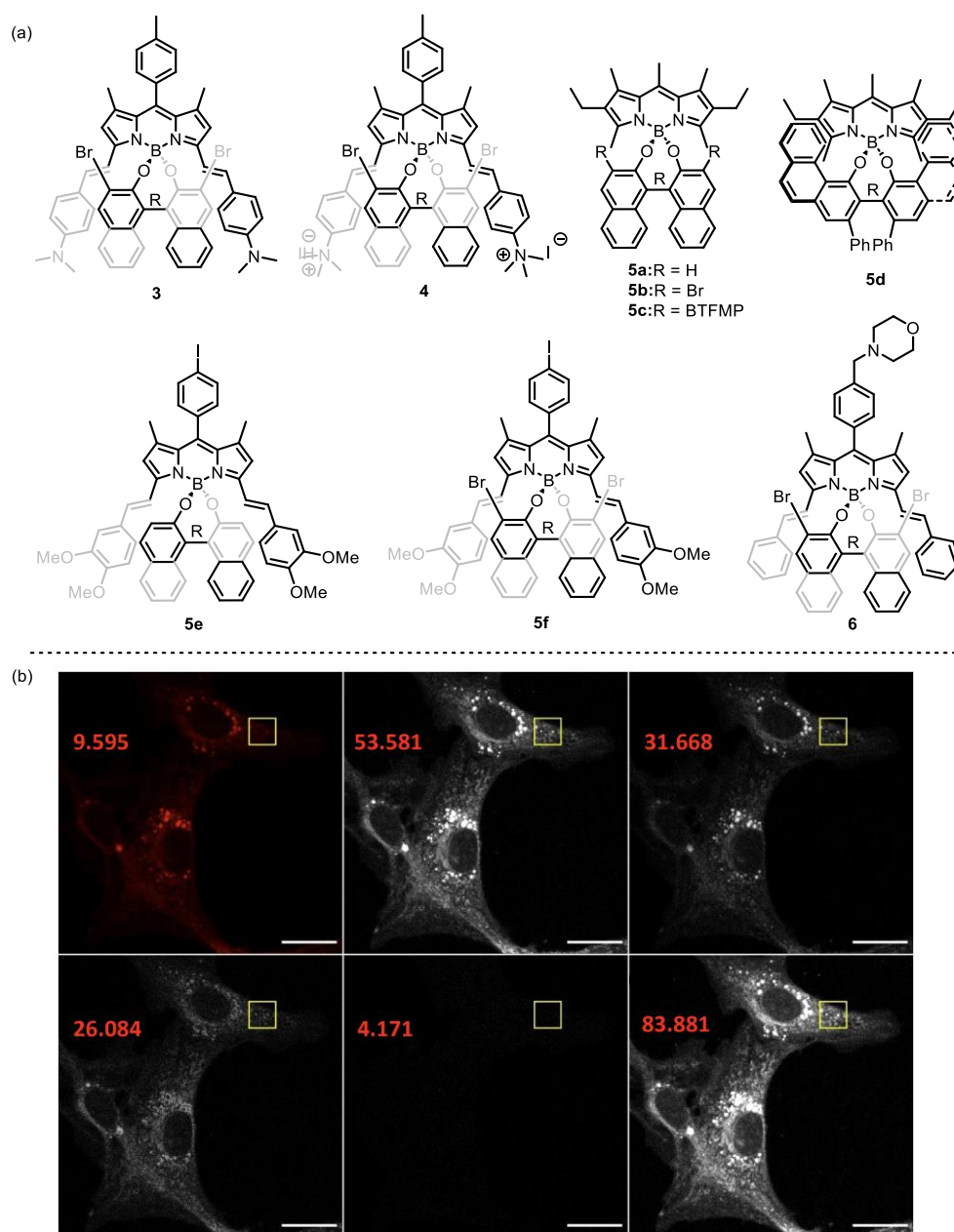


图3 (a)配合物3~6的结构;(b)配合物6活细胞CPL激光扫描共聚焦显微镜成像

Fig. 3 (a) Structures of complexes 3~6; (b) CPL-LSCM images of complex 6 in living cells

(AIE)和近红外CPL性能,进一步拓展了其在生物成像和手性光电器件中的应用潜力。值得注意的是,7a和8b在酸碱刺激下表现出可逆的CD信号反转(图4f, g),TD-DFT(含时密度泛函理论)计算揭示其机制分别源于跃迁偶极取向和激发能位移(图4h, i),该发现为响应型近红外手性材料的设计提供了全新思路。

诱导策略通过外围手性基团修饰,无需改变氟硼配合物核心结构且无需手性拆分,即可简便、灵活地赋予近红外发色团手性光学活性。但其手性光学响应受限于手性单元与中心发色团间的电

子耦合强度,需通过增强共轭、提高构象刚性或优化电荷转移来进一步提升手性性能。

2.2 不对称催化硼手性构建策略

利用不对称催化策略构建手性BODIPY材料,已成为近年来该领域的重要突破之一。相比于传统的手性拆分、手性诱导聚合等方法,该策略凭借极高的原子经济性,仅需微量催化剂便可从非手性原料出发,高选择性制备构型精准的手性分子,实现分子结构与性能的可编程设计。南方科技大学何川^[36-39]、安徽师范大学焦莉娟和李忠原^[40-42]等多个研究团队先后取得系列研究成

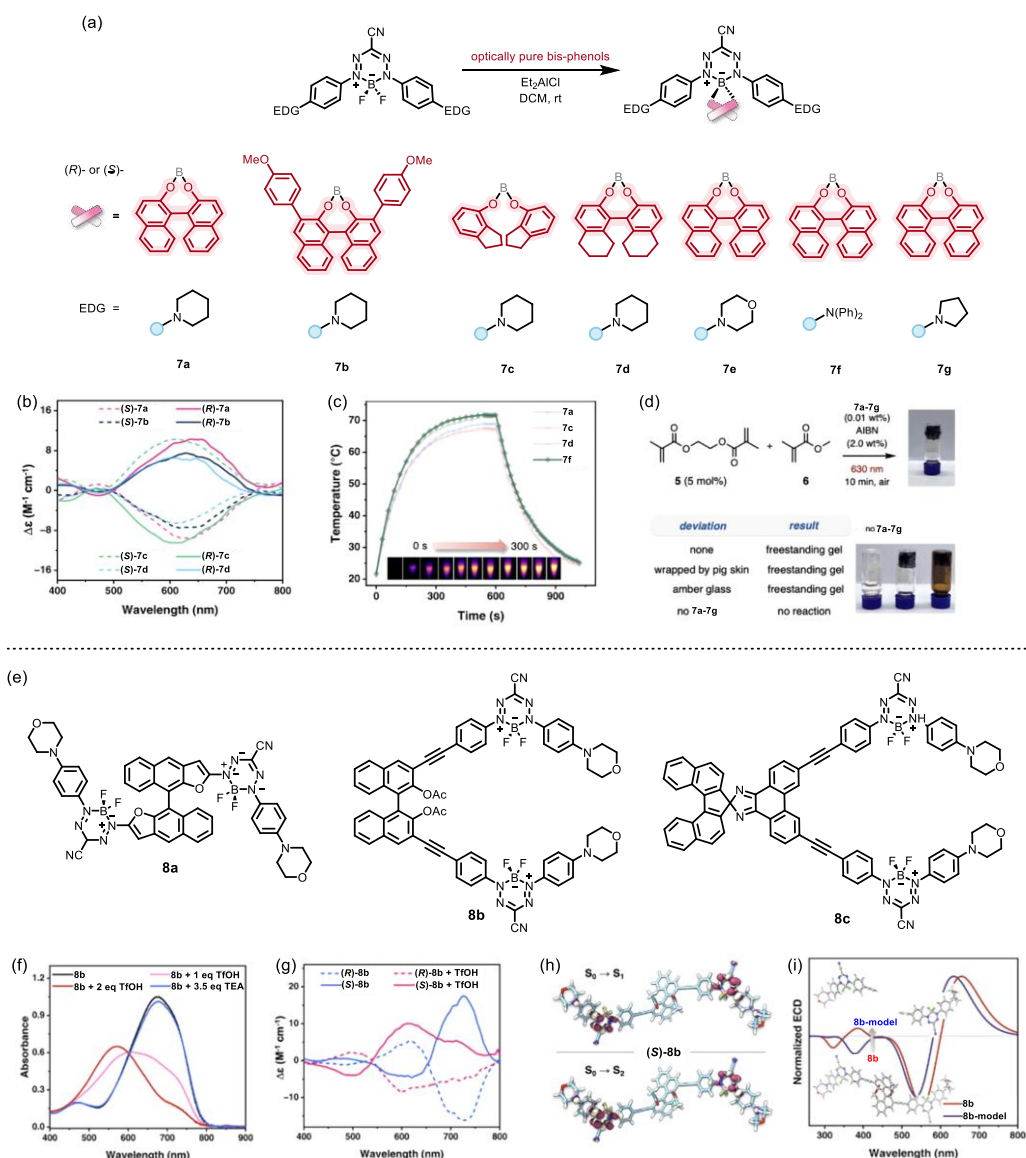


图4 (a)单甲瓚配合物 **7a~7g** 的合成与结构;(b)**7a~7d** 在甲苯中的 CD 光谱;(c)部分配合物的光热性质;(d)光热聚合 MMA 制备交联 PMMA 凝胶;(e)双甲瓚配合物 **8a~8c** 的结构式;**8b** 在依次加入 TfOH 和 TEA 后的(f)吸收光谱及(g) CD 光谱的变化;(h)对 **8b** 的 S_1 和 S_2 激发态进行 DCD 分析;(i)(*S*)-**8b** 的 CD 光谱和 ECD 光谱

Fig. 4 (a) Synthetic route and structures of monoxanthene complexes **7a~7g**; (b) CD spectra of **7a~7d** in toluene; (c) Photo-thermal conversion and cooling curves for selected complexes; (d) Crosslinked PMMA gel prepared by photothermal poly-merization of MMA; (e) Structures of bixanthene complexes **8a~8c**; (f) UV-vis and (g) ECD spectra of **8b** upon se-quential additions of TfOH and TEA; (h) DCD analysis was performed on the S_1 and S_2 excited states of **8b**; (i) Comput-ed ECD spectra of (*S*)-**8b** versus model.

果^[43-44],共同推动了该领域的发展。

何川教授队首次报道了不对称催化硼手性 BODIPY^[36]。近期该课题组利用此策略构建具有近红外光学活性的硼手性 BODIPY 染料库^[39],通过催化不对称交叉偶联,对前手性 BODIPY 进行功能化,获得共轭程度更高的染料,并呈现优异的对映体纯度以及可调控的光物理性质。该研究系统构建了两类 α -炔基与 α -烯基硼手性 BODIPY(图 5a,

b),以具有两个 α 位 C-Cl 键的前手性 BODIPY 为底物,通过系统筛选配体、碱和溶剂,最终确定使用兼具轴手性和中心手性的膦酰胺配体、醋酸铯及叔丁基甲醚可高效实现不对称 Sonogashira 偶联。在优化条件下,多种芳基炔、杂芳基炔及烷基炔均顺利参与反应。其中,含有 -OMe、-NMe₂、-NPh₂ 等强给电子基团的炔基表现出显著的红移发射,成功拓展至近红外区域(最高达 751 - 798 nm)。通

过改变BODIPY骨架结构或硼中心取代基如以噻吩取代苯环,进一步延伸共轭体系并增强红移,由此构建的 α -炔基硼手性BODIPY系列覆盖从可见光到近红外范围。在此基础上,进一步开发了高效合成 α -烯基硼手性BODIPY的方法,得到高ee值的 α -烯基BODIPY。芳基烯烃及强给电子取代的烯烃(如N,N-二甲基苯乙烯)的发射波长均显著红移,其中**10c**的吸收波长为631 nm,发射波长730 nm。为探究硼手性中心对成像行为的影响,

作者进一步开展了细胞器共定位实验(图5c)。利用MitoTracker Green与LysoTracker Red对两个对映体进行分析,结果显示(*S*)-**9d**@BSA对溶酶体具有显著偏向性,其与LysoTracker Red的Pearson相关系数(Pearson correlation coefficient, PCC)达到0.896,明显高于其线粒体共定位程度(PCC=0.492)。相比之下,(*R*)-**9d**@BSA在溶酶体与线粒体中的共定位程度相近,说明手性可显著影响染料对细胞器的亲和性。

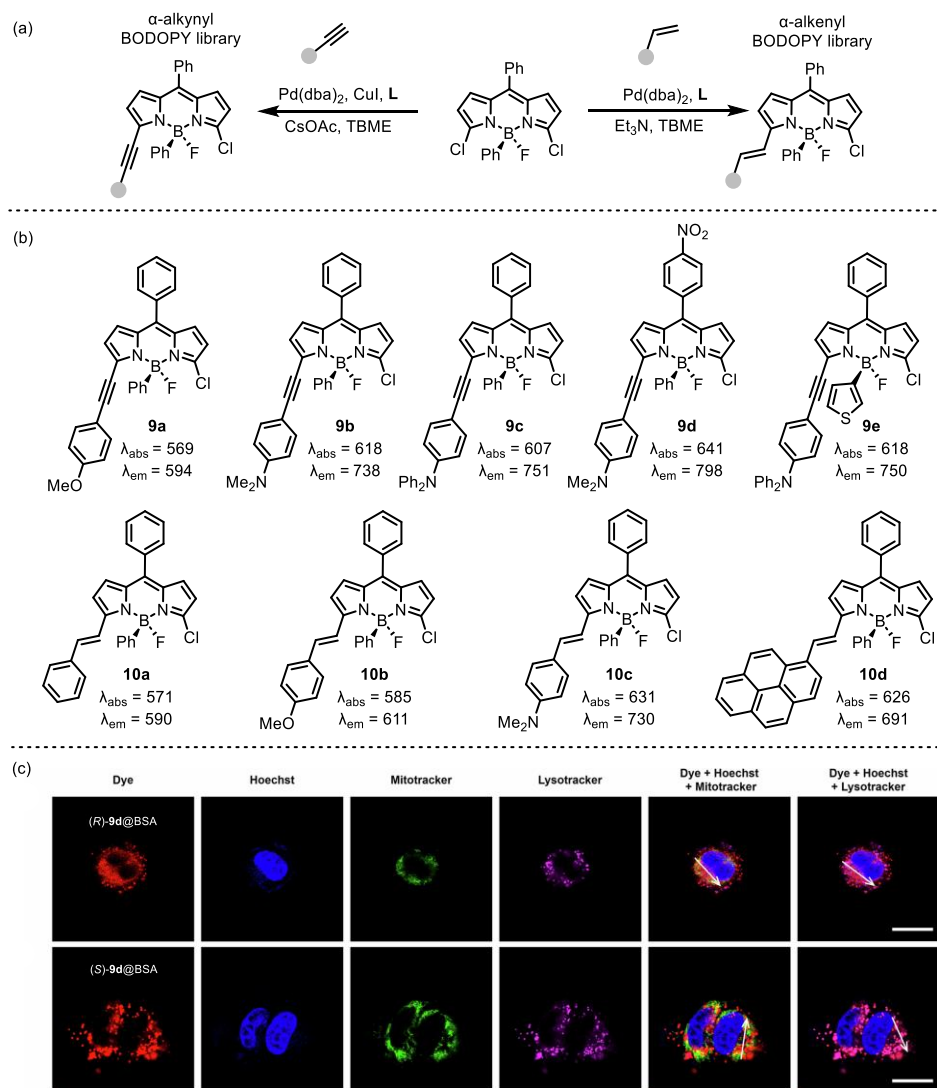


图5 (a)不对称催化硼手性BODIPY合成与结构;(b)配合物**9a~9e**和**10a~10d**的结构及对应的最大吸收和发射波长;(c)(*R/S*)-**9d**@BSA细胞器共定位实验

Fig. 5 (a) Synthetic routes to boron-chiral BODIPY via asymmetric catalysis; (b) Structures of complexes **9a~9e** and **10a~10d** along with their corresponding maximum absorption and emission wavelengths; (c) Organelle colocalization assay of (*R/S*)-**9d**@BSA

与传统手性拆分或手性前体诱导方法相比,不对称催化构建策略的核心优势在于以高原子经济性和催化效率,从非手性原料出发高选择性地

构建构型精准的硼手性化合物,并可快速建立分子库,为系统研究取代基效应、共轭结构与手性光学性能之间的构效关系提供高效平台。

2.3 螺旋烯型构建策略

螺烯型手性骨架因其独特的螺旋共轭结构和优异的手性光学性能,成为构筑近红外手性氟硼配合物的重要策略。与传统的轴手性或中心手性不同,螺烯型手性的核心在于分子骨架本身具有螺旋扭曲结构,使得手性中心与发光中心高度融合,有利于实现手性信号的放大和发光效率的保持;更能通过调控 π -共轭体系的电子云分布,实现近红外光响应与手性光学性能的协同优化。目前已发展出两类主流策略——N,N,O,O-硼配位策略与 β -异靛蓝骨架构筑策略,二者分别从经典骨架修饰与新型骨架创新出发,构建出结构多样、性能各异的螺烯型手性氟硼配合物。

2.3.1 N,N,O,O-型螺烯 BODIPY 母核衍生物

N,N,O,O-硼配位是构筑螺旋手性 BODIPY 衍生物的经典方式。该策略的设计初衷源于解决 BODIPY 的 3,5-芳基自由旋转导致非辐射衰减、荧光量子产率低问题。1999 年, Burgess 课题组首次报道了基于 N,N,O,O-硼配位的螺烯型 BODIPY 母核衍生物 **12**^[45]。反应以 3,5-位含邻甲氧基苯基取代的二吡咯甲烯为前体,经 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 络合后得到 **11**,再通过 BBR_3 脱甲基并原位环化,成功构建 O-B-O 桥联的刚性扭曲骨架(图 6a)。单晶结构分析表明(图 6b),硼中心呈轻微畸变的四面体构型,3,5-位芳基与二吡咯甲烯核心之间存在约 25° 的扭转角,使分子整体呈非平面构象。该工作提出了该类分子具有螺旋烯手性,并通过 HPLC 观察到对映体分离迹象,但未能实现制备级分离。

随后, Alnoman 团队^[46]和 Almarshad 团队^[47]在进一步开发了系列衍生物,通过改变 *meso*-位取代基合成了系列 N,N,O,O-硼配位螺旋手性 BODIPY 类似物 **13a~13d** 和 **14**(图 6c)。晶体结构显示,该类配合物的非平面扭曲骨架赋予其固有的螺旋手性,使其具备优异的圆偏振发光性能。**13c** 的吸收和发射峰分别位于 643 nm 和 675 nm,发光不对称因子 $|g_{\text{lum}}|$ 为 4.3×10^{-3} 。在 *meso*-位引入 $-\text{CF}_3$ 构建的化合物 **14** 具有近红外吸收 669 nm 和发光波长 686 nm,其 $|g_{\text{abs}}|$ 为 3.6×10^{-3} , $|g_{\text{lum}}|$ 为 2.3×10^{-3} , $B_{\text{CPL}} = 29 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。研究证实,通过在该类衍生物的 *meso*-位引入吸电子基团调控电子能级是一种兼具简洁性与有效性的修饰策略,可在维持螺烯型 BODIPY 手性光学性能的同时实现近红外 CPL 发射。

Algoazy 等研究者则^[48]通过在 3,5-位引入萘环实现了 π -共轭延伸并增加结构扭转程度(图 6c)。**15-endo** 分子骨架的共轭交叠程度显著提升,螺烯结构特征突出,对应的配合物展现出最优的近红外手性光学性能。测试结果表明, **15-endo** 异构体的最大吸收波长红移至 691 nm,发射波长达 751 nm,其对映体呈现镜像对称的 CD 光谱(图 6d), $|g_{\text{abs}}|$ 达 7.4×10^{-3} ,该数值在近红外有机小分子材料中处于领先水平。该配合物的 $|g_{\text{lum}}|$ 达 5.7×10^{-3} , $B_{\text{CPL}} = 27 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (图 6e)。理论计算结果揭示了 **15-endo** 异构体性能优异的内在机制:其 μ 与 m 的夹角为 74.6° ,有利于提升发光不对称因子;而线性异构体 **15-lin** 因磁偶极矩显著降低,导致 CPL 信号极弱。该研究表明构筑螺烯型配合物时,除通过拓展共轭程度实现光谱红移外,共轭单元的空间排列方式对手性性能的调控作用更为关键。

综上,基于 N,N,O,O-硼配位的螺烯型 BODIPY 母核系列研究,明确了固有螺旋构象是该类配合物产生手性光学信号的结构核心,而 π -共轭体系的精准拓展与 *meso*-位取代基的电子效应调控是实现其光响应波段近红外红移的有效途径,为后续螺烯型手性氟硼配合物的结构设计与性能优化提供了明确的方向与理论依据。

2.3.2 β -异靛蓝骨架螺烯型氟硼配合物

在螺烯型手性氟硼配合物的骨架构建中,相较于上一部分所述的 N,N,O,O-硼配位经典策略, β -异靛蓝骨架的引入突破了传统螺烯骨架的结构局限,为螺烯型手性氟硼配合物的结构创新与性能优化开辟了全新路径,卢华课题组在该领域开展了系统性的开创性研究^[49-53],构建了一系列基于 β -异靛蓝骨架的螺烯型氟硼配合物,深入探究了结构修饰与近红外光响应、手性光学性能之间的构效关系。

该课题组^[50]首先设计合成了一系列 β -异靛蓝基 Aza-BODIPY 类似物(BIABs) **16a~19b**(图 7a),这类配合物通过二亚胺- β -异靛蓝与杂芳族胺缩合形成受限配体空腔,在配位过程中自发水解形成 B-O-B 桥。 β -异靛蓝单元和 B-O-B 受限腔中的位阻产生满足螺旋性要求的扭曲构象,从而获得了优异的光谱和光学活性性质,如高摩尔吸光度、优异的光稳定性、近红外发光和强手性光学响应等。化合物的晶体结构表明,该外消旋混合物含有一

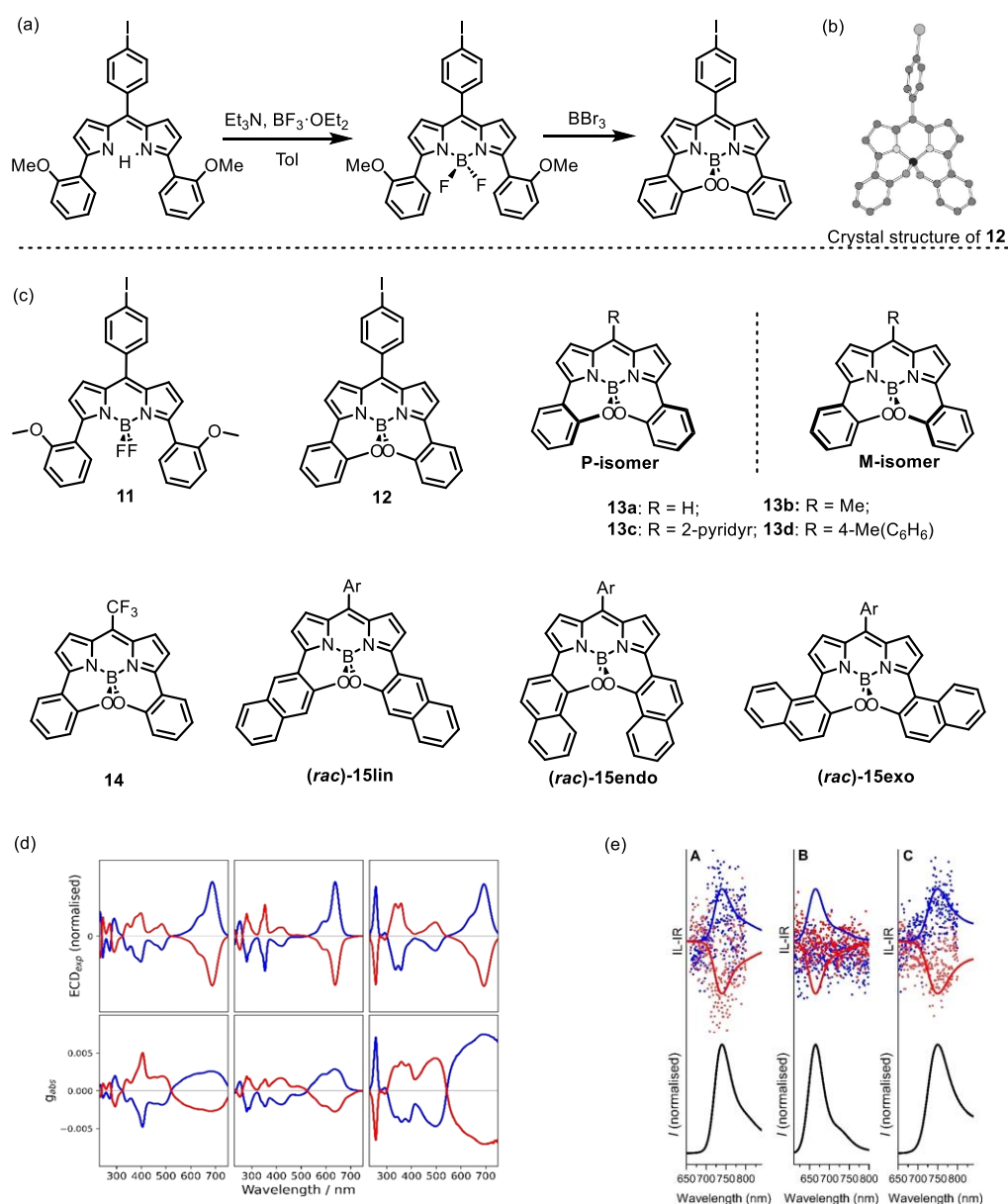


图6 (a) N,N,O,O-型螺烯BODIPY母核衍生物合成与结构; (b) 12的晶体结构; (c) 配合物11~15的结构; (d) 15-lin/15-endo/15-exo的归一化CD光谱和 g_{abs} 光谱曲线以及(e)归一化CPL和发射光谱图

Fig. 6 (a) Synthetic route of N,N,O,O-type spiro-chiral BODIPY core derivatives; (b) Crystal structure of 12; (c) Structures of complexes 11-15; (d) Normalized CD spectra and g_{abs} spectral curves and (e) normalized CPL and emission spectra of 15-lin, 15-endo and 15-exo

对具有(P,P)和(M,M)螺旋构型的对映体(图7d)。通过手性高效液相色谱(HPLC)分离,得到一对光学稳定的对映体。理论计算显示,由于B-O-B桥联螺旋结构和 π 扩展共轭增强了 $|m|$,获得了发光在近红外区域可调且具有高 $|g_{\text{abs}}|$ (3.04×10^{-3}),高 $|g_{\text{lum}}|$ (1.3×10^{-3})和高 B_{CPL} ($11.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)的有机分子材料(图7e)。该合成方法简洁、起始原料为邻苯二腈,这也是广泛研究的功能分子酞菁的前驱体,因此,此方法为丰富近红外螺旋烯类化合物提供了

新策略,为手性调控提供更多的灵活性。随后,该团队通过在BIAB核心外围引入甲基或乙基烷基链增强光学手性响应^[51](图7b)。实验表明,与未取代母体16a相比,所得衍生物20a和20b在近红外区的Cotton效应($\Delta\epsilon$)从 $1.3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 提升至 $49 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,吸收不对称因子 $|g_{\text{abs}}|$ 从 3×10^{-5} 增强至 1.69×10^{-3} ,分别实现38倍和56倍的显著提高。DFT计算揭示,烷基取代增大了分子螺旋扭转角,导致更扭曲的构象,从而增强手性光学活性。

BIAB product series

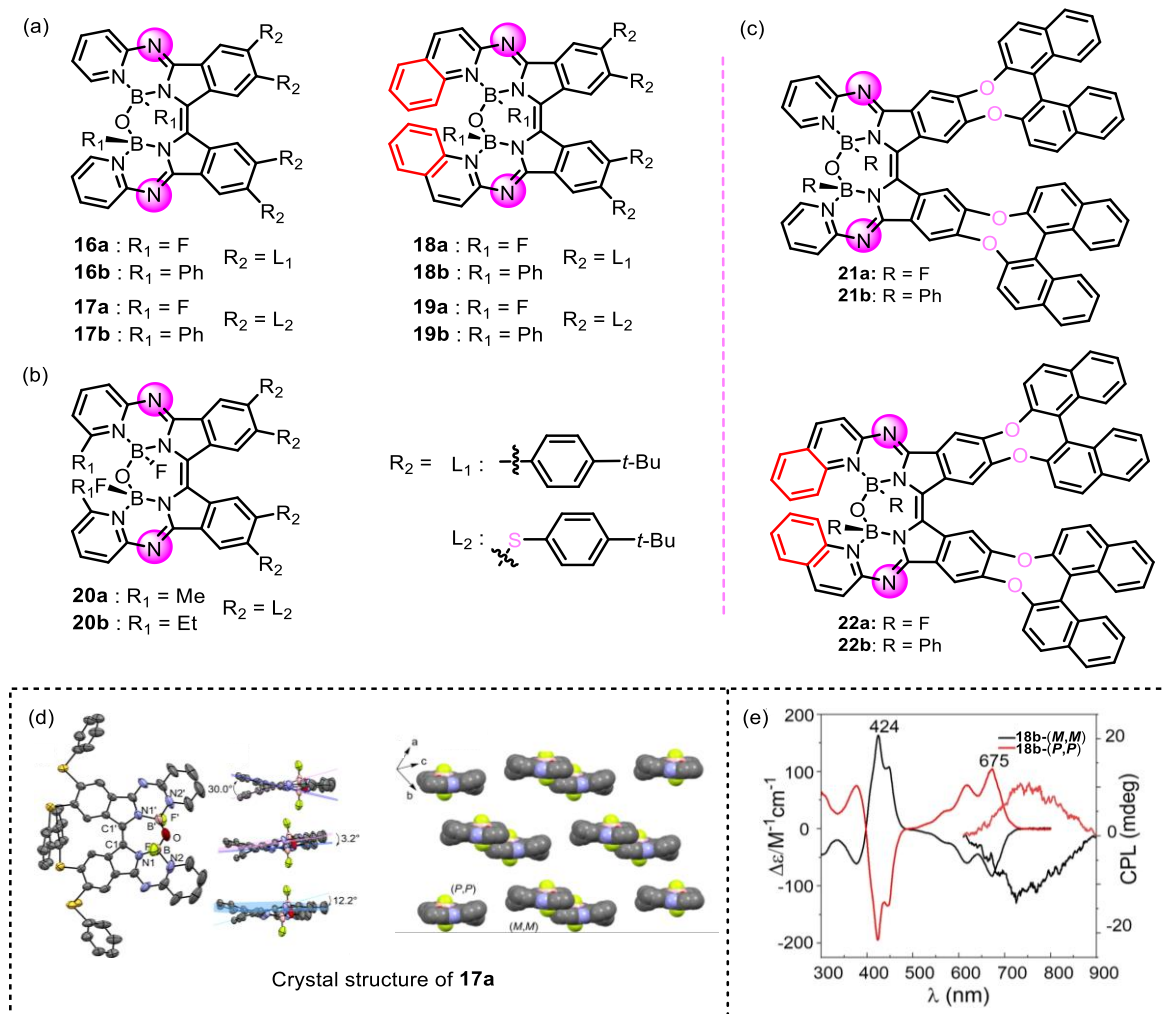


图7 (abc)配合物 16~22 的结构;(d)17a 的晶体结构;(e)18b 的 CD 及 CPL 光谱

Fig. 7 (a), (b) and (c) Structures of complexes 16~22; (d) Crystal structure of 17a; (e) CD and CPL spectra of 18b

为推动 β -异靛蓝骨架螺烯型氟硼配合物的光响应波段向更深的近红外区域延伸,该课题组^[53]基于前线分子轨道理论,设计了新型螺烯型 β -异靛蓝基 BODIPY 类似物(β -IBs),系统探究了结构修饰对光谱红移的协同调控作用。理论计算表明,将 *meso*-位电负性较强的氮原子替换为碳原子,可使分子 HOMO 和 LUMO 能量均显著升高,且 HOMO 能量升高幅度更大,从而有效降低分子能隙;引入氰基则可稳定 HOMO 和 LUMO 能级,与碳原子取代形成协同效应,使 LUMO 能级显著降低;而对吡啶环进行 π -拓展,可进一步降低 LUMO 能级,将三者协同作用即可实现光谱的大幅红移(图 8a)。随后,通过二亚氨基- β -异靛蓝与邻位含氮杂芳基乙腈的缩合反应,合成了系列具有螺烯型结构的 β -IBs:23-24(图 8b-c)。**24a** 单晶 X 射线

衍射表明该分子呈现 X 形螺旋构型,二面角为 31.6° ,晶体堆积结构中可观察到同手性堆叠的 (*P,P*)和(*M,M*)对映体,上述结构特征为 β -IBs 的螺旋构型提供了直接晶体学证据(图 8d)。喹啉基取代的配合物 **24a**,**24b** 和 **26** 表现出最优的近红外光响应性能,最大吸收峰分别达到 782 nm、800 nm 和 776 nm。手性光学性能方面(图 8e),该类配合物展现出显著的 Cotton 效应,其中, **24b** 的 $\Delta\epsilon$ 为 $127.8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $|g_{\text{abs}}|$ 为 3.4×10^{-3} ,该数值处于 700~900 nm 近红外区域内分子层面的最高水平;其发光不对称因子 $|g_{\text{lum}}|$ 最高为 1.24×10^{-3} , B_{CPL} 为 $1.78 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,首次实现了螺烯类化合物在 800 nm 以上的 CPL 发射(图 8f)。研究表明,通过增强结构的交叉堆叠,能够调控 μ 和 m 的夹角,进而显著增强材料的手性光学响应。该研究不仅实

现了 β -异靛蓝骨架螺烯型氟硼配合物近红外光响应波段的深度拓展,更为高性能近红外手性光学材料的分子设计提供了全新的分子平台与核心思路。同时,该团队在BIABs和 β -IBs母核外围共价连接光学纯BINOL基团^[52-53],无需手性分离即

可直接获得具有光学活性的目标化合物 $21\sim 22$ 和 $25\sim 26$ (图7c,图8c)。DFT计算表明,BINOL基团的引入使(*P,P*)与(*M,M*)螺旋异构体之间产生显著的能量差异,从而在合成过程中直接形成对映体过量(ee值34%)。

β -IB product series

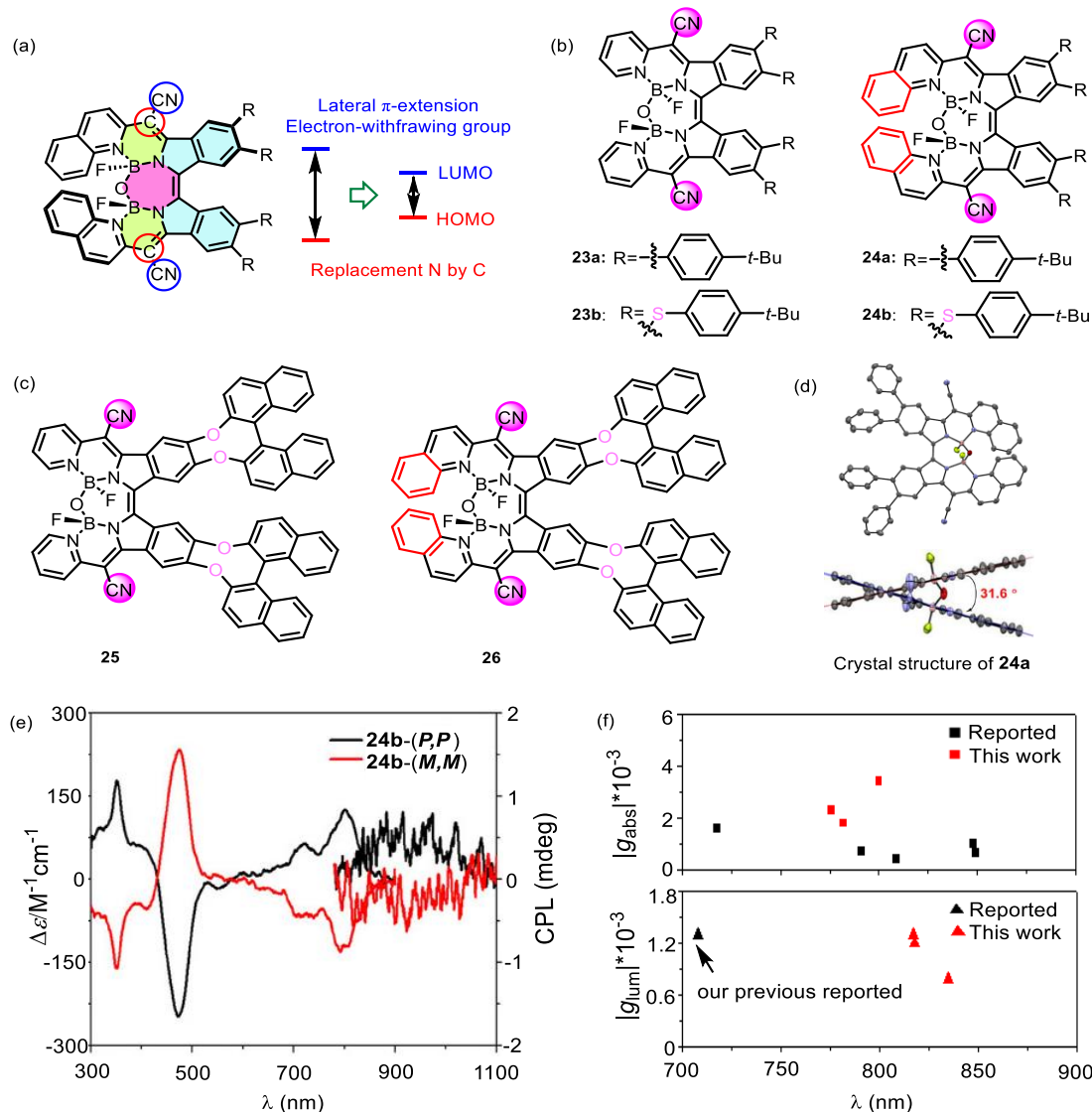


图8 (a)B-O-B桥联母核前线 π 分子轨道(π -MOs)的能级图;(b)(c)配合物 $23\sim 26$ 的结构;(d) $24a$ 的晶体结构;(e) $24b$ 的CD与CPL光谱;(f)已报道过的 π -螺烯以及 24 和 26 在700~900 nm范围内的 $|g_{abs}|$ 和 $|g_{lum}|$ 值的总结

Fig. 8 (a) Energy level diagram of the frontier π -molecular orbitals (π -MOs) of the B-O-B bridged core; (b) and (c) Structures of complexes $23\sim 26$; (d) Crystal structure of $24a$; (e) CD and CPL spectra of $24b$; (f) Summary of the $|g_{abs}|$ and $|g_{lum}|$ values of the reported π -helix and complexes 24 and 26 in the 700~900 nm.

综上,卢华课题组围绕 β -异靛蓝骨架螺烯型氟硼配合物的系列研究,完成了从骨架构建、性能初步调控到手性光学性能提升、近红外波段深度拓展的探索,突破了传统螺烯骨架的结构局限,建立了多结构与近红外光响应、手性光学性能之间

的明确构效关系。 β -异靛蓝骨架类手性材料为高性能近红外手性氟硼配合物的分子设计及在生物成像、光电器件等领域的应用开辟了新路径。螺烯型策略的优势在于将手性中心与发光中心高度融合于螺旋共轭骨架中,既能实现手性信号的放

大与发光效率的保持,又能通过 π -共轭拓展和刚性构象协同优化近红外响应与手性光学性能。

2.4 超分子手性组装策略

超分子手性组装策略也是近红外吸收手性氟硼配合物功能构建的手段之一,与前文所述的外围基团诱导、硼手性构建及螺烯型骨架构筑策略形成互补,核心优势在于无需对氟硼配合物分子本身进行复杂的化学修饰,而是通过分子间非共价相互作用(包括疏水作用、 π - π 堆积、氢键等),实现手性信息从分子层面到超分子层面的高效传递与放大。该策略有效解决了传统氟硼配合物手性光学活性弱、近红外性能调控难度大等关键难题,为高性能近红外手性光学材料的设计与制备提供全新的路径。

Pan 等人^[54]围绕超分子手性组装策略开展了系统性研究,设计合成了一种含有手性亲水侧链的两亲性 Aza-BODIPY 染料(S)-27,系统探究了其在 MeOH/H₂O 混合溶剂中的动力学自组装行为,

成功构建了三种结构与性能各异的超分子多晶型聚集体(Agg. A、Agg. B 和 Agg. C),清晰揭示了超分子组装过程中结构演变与手性光学性能的内在关联。其中,Agg. A 为动力学捕获的非手性纳米颗粒,其分子排列无序,未表现出任何 CD 信号与荧光发射特性;而 Agg. B 和 Agg. C 均为有序排列的手性 J-聚集体,凭借规整的分子堆积方式,展现出显著的 Cotton 效应、左手螺旋形貌,以及近红外区域的 CPL 活性,充分体现了超分子组装对于手性光学性能的放大作用。尤为值得关注的是,三种聚集体之间存在明确的热力学转化关系:Agg. B 为亚稳态中间体,在一定条件下可进一步转化为热力学稳定的 Agg. C,二者在光物理与手性光学性能上存在显著差异。研究者通过精准控制转化时间,成功实现了薄膜中 Agg. B 与 Agg. C 比例的连续可调,进而实现 CPL 波长在 788~805 nm 范围内的精准调控,其发光不对称因子 $|g_{lum}|$ 高达 5.1×10^{-2} ,该数值远优于多数 π -共轭超分子组装

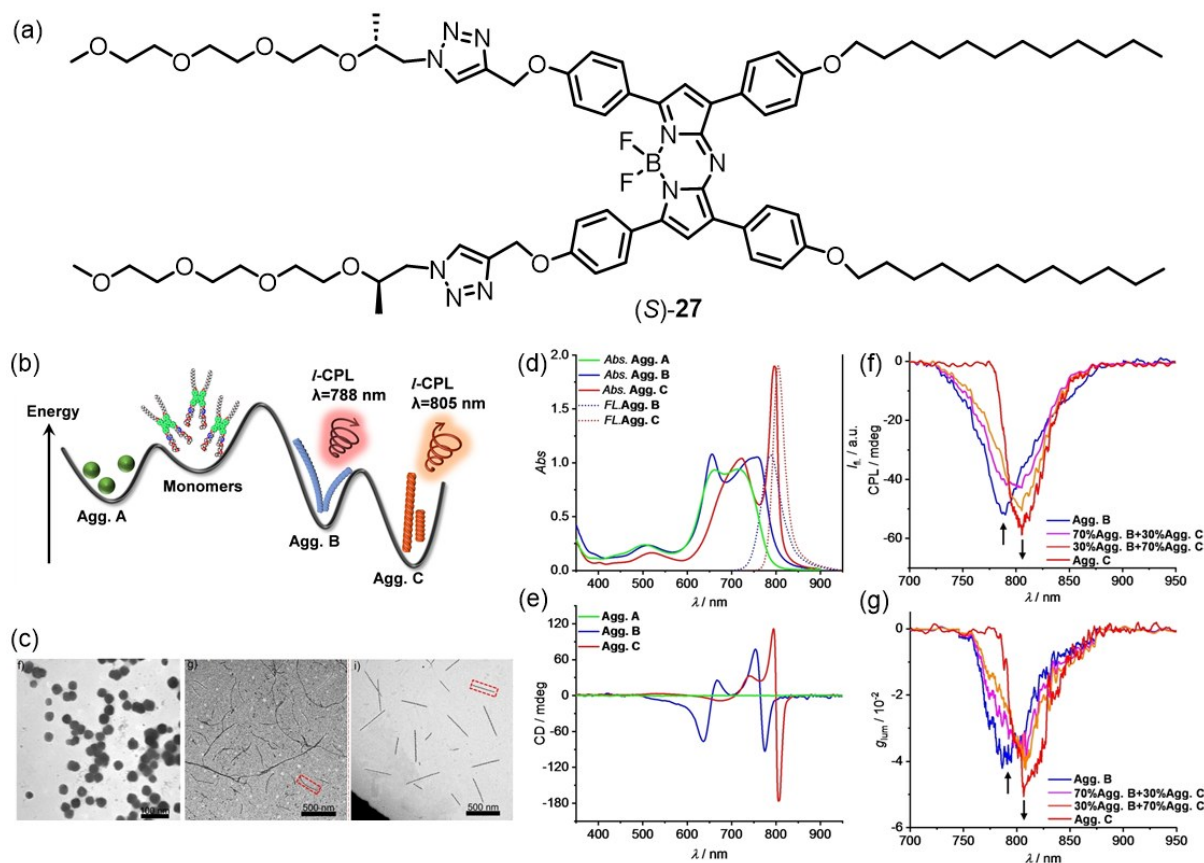


图9 配合物(S)-27的(a)结构及(b)自组装路径示意图;(c)聚集体 Agg. A、Agg. B 和 Agg. C 的透射电镜(TEM)图;三种聚集体薄膜样品的(d)吸收与荧光和(e)CD 光谱;不同比例混合物薄膜样品的(f)CPL 光谱和(g) g_{lum} 光谱

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the self-assembly process and (b) structure of complex (S)-27; (c) TEM images of Agg. A, Agg. B and Agg. C; (d) UV - Vis absorption, fluorescence spectra and (e) CD spectra of thin films fabricated from the three aggregates; (f) CPL spectra and (g) g_{lum} spectra of thin films with varied mixing ratios.

体,进一步证实了有序超分子结构对于手性光学活性的显著放大效应。该研究不仅揭示了超分子手性多晶型结构的形成机制,也为构建可调控近红外 CPL 材料提供了新的设计思路。未来,如何进一步阐明分子结构与手性传递效率之间的关系,以及如何拓展该类材料在生物成像和光信息处理中的应用,仍是值得深入探索的方向。

超分子手性组装策略虽已取得一定的进展,但仍面临诸多挑战与机遇。目前对于组装过程中手性传递的微观机制如手性中心与核心发色团的空间距离、相互作用强度对传递效率的影响等尚需更深入的理论与实验验证;此外,现有研究多集中于溶液相组装,如何将超分子手性组装策略拓展至固态薄膜或器件制备过程,实现材料的实际应用转化,也是未来的重要研究方向。

3 总结与展望

近红外吸收手性氟硼配合物的研究在短短数年内取得了令人瞩目的进展,已从早期的简单结构修饰发展到如今多样化的手性构筑策略。外围手性诱导策略无需重构核心骨架,仅通过外围修饰即可协同调控光谱响应与手性性能,具有合成可及性和结构多样性的优势;不对称催化硼手性构筑策略将手性中心直接构建于硼原子上,赋予分子核心立体化学的精准控制,为实现手性光学性能与光物理性质的协同优化提供了新途径;螺旋型骨架构筑策略通过其螺旋扭曲的结构实现手性中心与发光中心的高度融合,可同时具备较大的手性光学因子与近红外发射能力,其中 β -异靛蓝基配合物已实现超过 800 nm 的 CPL 发射;超分子自组装则将手性从分子层面放大至介观尺度,通过有序聚集结构显著增强光学响应, $|g_{lum}|$ 值已达到 5.1×10^{-2} ,远超分子层面的典型值。

虽然近红外手性氟硼配合物的研究已取得显著进展,但各类实际应用对材料手性光学指标的高标准要求,使其面临诸多挑战。在生物医学领域,CPL 生物成像以 g_{lum} 为核心参数,为实现深层组织成像的高信噪比,材料需具备尽可能高的 g_{lum} 值。对于手性光热治疗和光动力治疗, $\Delta\epsilon$ 和 g_{abs} 更为关键,较大的 $\Delta\epsilon$ 和 g_{abs} 能够赋予材料圆偏

振光选择性激发能力,从而在产生更多热量和活性氧物种(ROS)以提升疗效的同时,最大程度降低对正常组织的损伤。在光电器件领域,圆偏振发光二极管不仅要求薄膜态 g_{lum} 不低于 10^{-2} ,还需兼顾较高的固态光致发光量子产率。而对量子信息处理、量子通信及量子加密等新兴量子技术而言,其要求则更为严苛,理想的 g 值需大于 0.2,以获得纯净且易于识别的圆偏振光信号,这是实现防伪鉴别与立体显示的关键。然而现有的氟硼配合物, g 值仅处在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 区间,不足以适配上述多样化应用场景。因此如何通过合理的分子设计,构建满足不同应用场景需求的高性能手性材料仍是该领域亟待突破的核心难题。其次,近红外响应深度有待拓展,当前研究多集中于 NIR-I 区(650~900 nm),向 NIR-II 区(1000~1700 nm)延伸的工作尚未见报道;第三,手性氟硼配合物的水溶性和生物相容性仍需改善,以满足生物医学应用需求;第四,手性材料在实际器件中的稳定性、加工性和功能集成性有待系统评估;最后,对手性传递机制、激发态手性动力学等基础科学问题的理解尚需深入。

未来发展方向可从以下几个层面展开:在分子设计层面,发展交叠程度高 X 和 S 构型的手性材料是实现手性光学性能提升的重要手段;在光谱拓展层面,探索更大 π -共轭体系(如稠环芳烃、聚合物结构)与强给/受体单元的组合作,推动响应向近红外区延伸;在功能集成层面,发展兼具近红外手性光学活性、水溶性、生物靶向性和刺激响应性的多功能材料,拓展其在生物成像、手性传感、光热治疗等领域的应用;在超分子层面,深入研究手性组装过程中的动力学与热力学调控机制,发展可控制备手性聚集体的方法,实现固态器件中手性光学性能的优化;在应用探索层面,推动近红外手性氟硼配合物在三维显示、信息加密、手性光电器件等领域的实际应用研究,实现从基础研究到技术转化的跨越。可以预见,随着合成方法学的发展、手性光谱学理论的深化以及应用需求的牵引,近红外吸收手性氟硼配合物必将迎来更加蓬勃的发展,在手性科学与光学材料交叉领域绽放更加璀璨的光芒。

参 考 文 献:

- [1] NIU X H, ZHAO R, YAN S M, *et al.* Chiral materials: progress, applications, and prospects[J]. *Small*, 2023, 19

- (38): 2303059.
- [2] JIN Y S, WANG X H, XIA Z J, *et al.* Multidimensional helical dichroism from a chiral molecular nanoassembly[J]. *Nat. Commun.* , 2026;17(1):1829.
- [3] LI X N, XIE Y J, L Z. The progress of Circularly Polarized Luminescence in Chiral Purely Organic Materials[J]. *Adv. Photonics Res.* , 2021, 2: 2000136.
- [4] HAO C L, WANG G Y, CHEN C, *et al.* Circularly polarized light-enabled chiral nanomaterials: from fabrication to application[J]. *Nano-Micro Lett.* , 2023, 15: 39.
- [5] SONG I, AHN J, AHN H, *et al.* Helical polymers for dissymmetric circularly polarized light imaging[J]. *Nature*, 2023, 617(7960): 92-99.
- [6] ZHOU B, CAO L H, YANG Y, *et al.* Solvent-Regulated CPL Enhancement via Chiral Transfer in Efficient Luminescent Ionic Hydrogen-Bonded Frameworks for Information Encryption[J]. *Small*, 2026, 22(19): e13678.
- [7] XU L T, LI Y, LIU H, *et al.* Efficient Chiral Ultraviolet and Deep-Blue Materials for High-Performance Circularly Polarized OLEDs[J]. *Aggregate*, 2026, 7(1): e70240.
- [8] LI D, JIANG Z H, LIU X Y, *et al.* Recent Advances in Application of Circularly Polarized Luminescence Probes toward Bioimaging Technology[J]. *Chem. Biomed. Imag.* , 2026, 4(2): 144-166.
- [9] FURLAN F, MORENO-NARANJO J M, GASPARINI N, *et al.* Chiral materials and mechanisms for circularly polarized light-emitting diodes[J]. *Nat. Photon.* , 2024, 18(7): 658-668.
- [10] LI C L, PANG Y D, XU Y L, *et al.* Near-infrared metal agents assisting precision medicine: from strategic design to bioimaging and therapeutic applications[J]. *Chem. Soc. Rev.* , 2023, 52(12): 4392-4442.
- [11] WU H J, LI X X, LIU Z Y, *et al.* Advances in near-infrared fluorescence imaging for biomedicine[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2026, 561: 217892.
- [12] LI H, KIM Y, JUNG H, *et al.* Near-infrared (NIR) fluorescence-emitting small organic molecules for cancer imaging and therapy[J]. *Chem. Soc. Rev.* , 2022, 51(21): 8957-9008.
- [13] YAN C X, ZHANG Y T, GUO Z Q. Recent progress on molecularly near-infrared fluorescent probes for chemotherapy and phototherapy[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2021, 427: 213556.
- [14] GUAN T Y, LIU Y, LI J Y, *et al.* Near-infrared-triggered chirality-dependent photodynamic therapy based on hybrid up-conversion nanoparticle hydrogels[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2023, 474: 145429.
- [15] LIANG N, CAO C, XIE Z L, *et al.* Advances in near-infrared circularly polarized luminescence with organometallic and small organic molecules[J]. *Mater. Today*, 2024, 75: 309-333 .
- [16] LU S, ZHUO L, TU D, *et al.* Near-infrared circularly polarized light triggered phototherapy based on hybrid CuInSe₂ quantum dot hydrogels[J]. *Nano Today*, 2024, 58: 102436.
- [17] CHEN Y. Circularly polarized luminescence based on small organic fluorophores [J]. *Mater. Today Chem.* , 2022, 23: 100651.
- [18] ZHAO W L, LI M, LU H Y, *et al.* Advances in helicene derivatives with circularly polarized luminescence[J]. *Chem. Commun.* , 2019, 55(92): 13793-13803.
- [19] ARRICO L, DI BARI L, ZINNA F. Quantifying the overall efficiency of circularly polarized emitters[J]. *Chem. Eur. J.* , 2021, 27(9): 2920-2934.
- [20] MORI T, ed. *Circularly polarized luminescence of isolated small organic molecules*[M]. *Springer Nature Singapore* , 2020.
- [21] SHEN J C, HE W. The fabrication strategies of near-infrared absorbing transition metal complexes[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2023, 483: 215096.
- [22] LU H, MACK J, NYOKONG T, *et al.* Optically active BODIPYs[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2016, 318: 1-15.
- [23] Wang J, Yu C J, Hao E H, *et al.* Conformationally restricted and ring-fused aza-BODIPYs as promising near infrared absorbing and emitting dyes[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2022, 470: 214709.
- [24] SUN Y J, TIAN L, TAUYAKHALE K G, *et al.* Julolidinyl-engineered BODIPY and Aza-BODIPY dyes: versatile photo-functional dyes for advanced applications[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2026, 558: 217776.
- [25] GOSSAUER A, FEHR F, NYDEGGER F, *et al.* Synthesis and conformational studies of urobilin difluoroboron complexes: unprecedented solvent-dependent chiroptical properties of the BF₂ chelate of an urobilinoid analogue[J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 1997, 119(7), 1599 – 1608.

- [26] MORI T. Chiroptical properties of symmetric double, triple, and multiple helicenes[J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(4): 2373-2412.
- [27] GREENFIELD J L, WADE J, BRANDT J R, *et al.* Pathways to increase the dissymmetry in the interaction of chiral light and chiral molecules[J]. *Chem. Sci.*, 2021, 12(25): 8589-8602.
- [28] ZHANG L, ZHAO L Y, WANG K, *et al.* Chiral benzo-fused Aza-BODIPYs with optical activity extending into the NIR range[J]. *Dyes Pigm.*, 2016, 134: 427-433.
- [29] JIMÉNEZ J, MORENO F, ARBELOA T, *et al.* Isopinocampheyl-based C-BODIPYs: a model strategy to construct cost-effective boron-chelate emitters of circularly polarized light[J]. *Org. Chem. Front.*, 2021, 8(17): 4752-4757.
- [30] GOEB S, ZIESSEL R. Convenient synthesis of green diisindolodithienylpyrromethene-dialkynyl borane dyes[J]. *Org. Lett.*, 2007, 9(5): 737-740.
- [31] SANCHEZ-CARNERERO E M, MORENO F, MAROTO B L, *et al.* Circularly polarized luminescence by visible-light absorption in a chiral O-BODIPY dye: unprecedented design of CPL organic molecules from achiral chromophores[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(9): 3346-3349.
- [32] JIMÉNEZ J, DÍAZ-NORAMBUENA C, SERRANO S, *et al.* BINOLated aminostyryl BODIPYs: a workable organic molecular platform for NIR circularly polarized luminescence[J]. *Chem. Commun.*, 2021, 57: 5750-5753.
- [33] JIMÉNEZ J, MORENO F, HUY A S, *et al.* Modulating ICT emission: a new strategy to manipulate the CPL sign in chiral emitters[J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55: 1631-1634.
- [34] STACHELEK P, SERRANO-BUITRAGO S, MAROTO B L, *et al.* Circularly Polarized Luminescence Bioimaging Using Chiral BODIPYs: A Model Scaffold for Advancing Unprecedented CPL Microscopy Using Small Full-Organic Probes[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(49): 67246-67254.
- [35] HUANG S L, MO S H, MA Z K, *et al.* Chiral Boron - Formazanates as a Multifunctional NIR Chiroptical Platform: Modular Synthesis, Photothermal Conversion, and Reversible Acid - Base Chiroptical Switching[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65: e19577.
- [36] ZU B, GUO Y H, REN L Q, *et al.* Catalytic enantioselective synthesis of boron-stereogenic BODIPYs[J]. *Nat. Synth.*, 2023, 2: 564-571.
- [37] REN L Q, ZHAN B Q, ZHAO J Y, *et al.* Modular enantioselective assembly of multi-substituted boron-stereogenic BODIPYs[J]. *Nat. Chem.*, 2025, 17: 83-91.
- [38] ZHAN B Q, REN L Q, ZHAO J Y, *et al.* Catalytic asymmetric C - N cross-coupling towards boron-stereogenic 3-amino-BODIPYs[J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16: 438.
- [39] ZHAO J Y, REN L Q, LAN D R, *et al.* Streamlined construction of boron-stereogenic BODIPY library for near-infrared bioimaging[J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16: 9719.
- [40] ZHANG X Q, LV X J, GUO L Y, *et al.* Phase-transfer-catalyst enabled enantioselective C - N coupling to access chiral boron-stereogenic BODIPYs[J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16: 2735.
- [41] MA J, GUO L, ZHANG X-Q, TANG W-W, *et al.* Enabling Construction of Boron-Stereogenic Formyl BODIPYs via N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Enantioselective Esterification. *JACS Au*. 2025, 5: 2837-48.
- [42] Zhang J L, Ma J, Guo L Y, *et al.* Construction of boron-stereogenic BODIPYs through organo-catalyzed enantioselective formal C(sp²) - O/O - H metathesis[J]. *Nat. Commun.*, 2026, 17(1): 2735.
- [43] MENG Y D, FANG W, PEI Z H, *et al.* Organocatalyzed enantioselective C - N bond-forming S_NAr reactions for synthesizing stereogenic-at-boron BODIPYs[J]. *JACS Au*, 2025, 5(4): 1965-1973.
- [44] GAO Y Y, LIANG Y J, LI G W, *et al.* NHC-catalyzed kinetic resolution for the synthesis of boron-stereogenic BODIPYs [J]. *ACS Catal.*, 2025, 15(12): 9346-9352.
- [45] KIM H, BURGHART A, WELCH M B, *et al.* Synthesis and spectroscopic properties of a new 4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dye[J]. *Chem. Commun.*, 1999, 1889-1890.
- [46] ALNOMAN R B, RIHN S, O'CONNOR D C, *et al.* Circularly Polarized Luminescence from Helically Chiral N,N,O,O-Boron-Chelated Dipyrromethenes[J]. *Chem. Eur. J.*, 2016, 22: 93-96.
- [47] ALMARSHAD A A, WADDELL P G, DIXON C, *et al.* Red-shifted circularly polarised luminescence from helically chiral N,N,O,O-boron chelated dipyrromethenes through synthetically facile meso-CF₃ modification [J]. *Dyes Pigm.*, 2026, 247(1): 113494.

- [48] ALGOAZY N, CLARKE R G, PENFOLD T J, *et al.* Near-Infrared Circularly Polarised Luminescence from Helically Extended Chiral N,N,O,O-Boron Chelated Dipyrrromethenes[J]. *ChemPhotoChem.* , 2022, 6: e202200090.
- [49] 毕美, 王思斯, 张金月等. 基于 β -异靛蓝骨架的圆偏振发光材料的发现、发展与展望[J]. *无机化学学报*, 2025, 41(6): 1049-1057.
- BI X, WANG S S, ZHANG J Y, *et al.* Discovery, development, and perspectives of circularly polarized luminescent materials based on β -isoindigo skeletons[J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* , 2025, 41(6): 1049-1057.
- [50] XU Y Q, NI Z G, XIAO Y, *et al.* Helical β -isoindigo-Based Chromophores with B - O - B Bridge: Facile Synthesis and Tunable Near-Infrared Circularly Polarized Luminescence[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2023, 62(1): 1-7.
- [51] YU C Y, XU Y Q, BI X, *et al.* Periphery engineering to enhance the chiroptical response of β -isoindigo-based aza-BODIPY analogs[J]. *Tetrahedron Lett.* , 2023, 133: 154833.
- [52] CHEN Z W, DUAN S K, WANG Y H, *et al.* Peripheral-Group Induced Chirality of β -Isoindigo Based Aza Dipyrrrometheneboron Difluoride (BODIPY) Analogs[J]. *Chin. J. Org. Chem.* , 2025, 45: 4163-4170.
- [53] CHEN Z, NI Z, CHEN X Y, *et al.* Helicene-type β -isoindigo-based boron-dipyrrromethene analogs with strong near-infrared chiroptical activity[J]. *Aggregate*, 2024, 5(3): e498.
- [54] PAN H F, HOU B K, JIANG Y Y, *et al.* Control of Kinetic Pathways toward Supramolecular Chiral Polymorphs for Tunable Circularly Polarized Luminescence[J]. *Chem. Eur. J.* , 2024, 30: e202400899.



段思康(2001-),男,云南昆明人,硕士研究生,2024年于昆明学院获得学士学位,主要从事有机光功能材料的设计及构建。

E-mail: dsk18213992415@163.com



卢华(1983-),男,安徽阜阳人,博士,教授,2010年于南京大学获得博士学位,主要从事新型氟硼母核/Si-Si骨架的设计合成、激发态调控与光功能应用研究。

E-mail: hualu@hznu.edu.cn



王思斯(1992-),女,浙江温州人,博士,副教授,2021年于南京大学获得博士学位,主要从事染料分子的构建及其生物光诊疗应用研究。

E-mail: sisiwang@hznu.edu.cn