

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-11

手性有机硼荧光染料组装态圆偏振发光调控: 从 BOPPY 到 BOPSH

孙莹柱, 于长江*, 焦莉娟, 郝二红

(安徽师范大学 化学与分子科学学院, 功能分子固体教育部重点实验室, 安徽 芜湖 241002)

摘要: 手性有机硼荧光染料兼具可调发射、良好光稳定性和丰富的结构修饰位点, 是构筑圆偏振发光材料的重要分子平台。本文以中心手性 BOPPY、苯并噻吩稠合 BOPPY、轴手性 BODIPY、螺环 BINOL 衍生 BBI 及硼立体系手性 BOPSH 等代表性手性有机硼荧光染料为主线, 综述其分子结构、超分子组装路径、形貌演化与 CPL 输出之间的关系。重点讨论表面活性剂协同组装、溶剂诱导聚集和固态自分散策略对手性传递、放大、发光效率及加工适配性的影响, 并提出从发光不对称因子、发光效率、形貌稳定性和器件转化潜力等方面综合评价组装态 CPL 材料。本文旨在为手性有机硼荧光染料从分子结构设计、组装态 CPL 放大到固态材料转化提供参考。

关键词: 手性有机硼荧光染料; 超分子组装; 圆偏振发光; 超分子手性; 手性放大

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260234

CSTR: 32170.14.CJL.20260234

Supramolecular Assembly-Mediated Circularly Polarized Luminescence Regulation of Chiral Organoboron Fluorophores: From BOPPY to BOPSH

Sun Yingzhu, Yu Changjiang*, Jiao Lijuan, Hao Erhong

(College of Chemistry and Molecular Science, Key Laboratory of Functional Molecular Solids, Ministry of Education,
Anhui Normal University, Wuhu 241002, Anhui, China)

* Corresponding Author, E-mail: yuchj@ahnu.edu.cn

Abstract: Chiral organoboron fluorophores, featuring tunable emission, good photostability, and abundant structural modification sites, represent important molecular platforms for constructing circularly polarized luminescent materials. This review focuses on representative chiral organoboron fluorophores, including centrally chiral BOPPY, benzothieno-fused BOPPY, axially chiral BODIPY, spiranic BINOL-derived BBI, and boron-stereogenic chiral BOPSH systems, and summarizes the relationships among molecular structure, supramolecular assembly pathways, morphology evolution, and CPL output. Particular attention is paid to the effects of surfactant-assisted co-assembly, solvent-induced aggregation, and solid-state self-dispersion strategies on chirality transfer, amplification, luminescence efficiency, and processing compatibility. An integrated evaluation framework for assembled CPL materials is further proposed, involving the luminescence dissymmetry factor, emission efficiency, morphological stability, and device-conversion potential. This review aims to provide guidance for the development of chiral organoboron fluorophores from molecular design and assembly-state CPL amplification to solid-state material transformation.

收稿日期: 2026-07-08; 修订日期: 2026-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(22478005、22578005 和 22578006); 安徽省自然科学基金(2308085J14 和 2408085MB043); 安徽省高校科研项目(2023AH050149); 安徽省博士后科研项目基金(2025B1098)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China (22478005, 22578005 and 22578006), Anhui Province Natural Science Foundation (2308085J14 and 2408085MB043), Scientific Research Project of Universities in Anhui Province (2023AH050149), and Anhui Postdoctoral Research Foundation (No. 2025B1098).

Keywords: chiral organoboron dyes; supramolecular assembly; circularly polarized luminescence; supramolecular chirality; chiral amplification

1 引 言

圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)能够在发光强度和波长之外提供光的旋向信息,是连接分子手性、激发态光物理与偏振光子学的重要桥梁,在三维显示、信息存储与加密、手性识别、生物成像以及圆偏振电致发光等领域具有潜在应用价值^[1-7]。然而,面向实际应用的CPL材料不仅需要较大的发光不对称因子(luminescence dissymmetry factor, g_{lum}),还应同时具备较高的发光效率(Φ_{PL})、合适的发射波段、良好的光稳定性和可加工性。对于有机小分子体系而言,高效荧光通常依赖较强的电偶极跃迁,而较大的 $|g_{lum}|$ 又要求电跃迁偶极矩与磁跃迁偶极矩之间实现有效耦合,因此“高发光效率-大不对称因子”的协同提升一直是有机CPL材料设计中的核心难题^[8-12]。

BODIPY、aza-BODIPY、双硼 BOPPY/BOPSH等有机硼荧光染料具有高摩尔消光系数、可调 π 共轭骨架、较好光稳定性和可三维修饰的硼配位中心,是研究结构可调控CPL的重要平台^[13-18]。外围中心手性、BINOL轴手性、螺旋骨架手性和硼立体中心等策略已显著拓展了有机硼染料的手性构筑方式^[19-25]。然而,在孤立分子中,手性源对发光跃迁的扰动往往具有局域性;当手性单元与发色团空间分离或构象自由度较高时,所得CPL响应通常有限。与此同时,单纯提高分子刚性或扩大共轭又可能引发聚集猝灭、激发态弛豫或加工困难。因此,该领域真正需要解决的并非简单“引入更多手性”,而是如何将分子手性、发色团堆积和激发态耦合转化为可协同调节的结构变量。

近年来,CPL材料已从小分子手性发光体拓展到超分子组装体、微/纳结构、晶态多孔材料、金属簇以及圆偏振电致发光器件等多种体系。针对超分子组装体系,已有综述围绕纳米组装体中CPL的构筑策略、手性传递与信号放大机制进行了总结,为理解组装诱导手性放大过程提供了重要参考^[2-3];Yang、Gao、Zheng等从中国学者研究视角总结了CPL材料的发展进展^[5];Zhang、Li和Chen则梳理了基于有机发光二极管的圆偏振电致发光研究进展^[7]。在晶态CPL材料方面,Zhong等通过氢键离子有机微晶和单晶聚合物体系展示

了有机晶态材料实现全色、白光及聚合物CPL的可行性^[26-27];Gao等、Lu等和Zhang等分别从手性MOF、多孔晶态框架封装工程及金属簇体系出发,拓展了晶态材料在CPL调控、延迟发光和手性光聚合中的应用空间^[28-30]。除上述CPL组装体系外,国内外研究团队也围绕手性有机硼荧光染料开展了系统探索。例如,基于BODIPY骨架的轴手性构筑、螺烯结构修饰以及氮杂BODIPY扩展等策略,已被用于构建具有单分子尺度CPL响应的有机硼发光体系,为理解分子内手性诱导机制和有机硼染料手性调控提供了重要基础^[19,31]。尽管上述研究推动了CPL材料的发展,但与BODIPY等成熟有机硼发色团相比,双硼配位染料在组装态手性传递机制、聚集诱导发光保持以及固态加工方面仍缺少系统研究。特别是在聚集态和固态环境中,如何利用双硼配位结构调控分子堆积方式、激发态耦合行为以及宏观CPL输出,仍是该领域亟待解决的重要问题。

超分子组装为突破单分子设计局限提供了新的调控维度。不同于主要依赖分子内手性诱导实现CPL输出的策略,分子间组装能够通过有序排列和协同作用促进局域手性的传递与放大,并进一步调控CPL强度、旋向及发射特征^[21,32-33]。因此,建立分子结构、组装路径、介观形貌与CPL输出之间的关联关系,是发展高性能手性有机硼荧光材料的重要方向。

基于上述研究背景,本文围绕手性有机硼荧光染料组装态CPL调控这一主题,重点讨论分子结构设计、组装路径调控以及介观形貌演化对CPL输出的影响。本文以BOPPY、BBI和BOPSH等代表性体系为主线,其中BOPPY与BOPSH体现了双硼荧光染料手性调控策略的发展演进。二者具有相似的双硼配位稠环共轭母核,但手性构筑方式和聚集行为存在本质区别。BOPPY骨架本身不具备手性,通过共价连接外部手性碳中心引入手性信号,其单分子CPL响应较弱,需要依靠有序超分子堆积实现手性传递和CPL信号放大;相比之下,BOPSH通过构建立体手性硼中心,使发色团自身携带本征手性,其三维空间构型有利于固态条件下保持发光性能,为固态手性发光调

控提供新的设计路径。“From BOPPY to BOPSH”体现了从“组装诱导手性放大”向“本征手性分子固态调控”的设计思路演进。

2 手性有机硼荧光染料组装体的 CPL 调控策略与构效关系

目前,手性有机硼荧光染料的光学调控主要涉及分子内手性诱导和分子间组装调控两类策略。其中,基于 BODIPY 及其衍生骨架的分子内手性修饰策略为构筑手性有机硼发光体系提供了重要基础。例如, S           等通过构建手性 O-BODIPY 结构,将非手性 BODIPY 骨架转化为具有 CPL 响应的手性发光体系,证明了共价手性修饰调控单分子尺度 CPL 输出的可行性^[19]。随后, Jim       等利用 BINOL 衍生化策略构筑轴手性 BODIPY 体系,实现了近红外区域 CPL 发射,进一步拓展了有机硼染料在长波长手性发光领域的应用^[33]。然而,此类策略主要依赖分子内手性环境对激发态跃迁行为的调控,其 CPL 输出更多体现为单分子尺度的手性表达,对于进一步实现聚集态手性传递和宏观尺度信号放大仍存在拓展空间。相比之下,分子间组装策略能够利用 π - π 堆积、激子耦合以及空间限域效应实现手性信号传递与放大,为构筑高性能聚集态 CPL 材料提供新的途径。

双硼有机荧光染料体系进一步展示了从组装诱导手性放大到本征手性固态调控的发展路径。本节以 BOPPY、苯并噻吩稠合 BOPPY、轴手性 BODIPY、螺环 BINOL 衍生 BBI 和硼立体中心 BOPSH 等代表性体系为主线,围绕手性来源、组装路径、形貌演化以及固态加工等因素对 CPL 输出的影响展开讨论,并进一步总结结构-路径-形貌-CPL 性能之间的构效关系。

2.1 手性构筑与 CPL 响应机制

对于手性有机硼荧光染料而言,CPL 响应不仅取决于分子本身的手性来源,还受到发色团电子结构、分子间相互作用以及聚集态排列方式的共同影响。中心手性、轴手性以及硼立体中心等不同手性构筑方式能够改变分子的空间电子分布,并进一步影响激发态跃迁过程和手性光学响应。例如,外围手性单元可通过诱导分子有序排列实现手性传递,而稳定的硼立体中心则能够赋予分子内禀手性,从而为固态 CPL 输出提供结构

基础。

从 CPL 产生机制来看, g_{lum} 的大小与电跃迁偶极矩和磁跃迁偶极矩之间的有效耦合密切相关。当手性分子通过 π - π 堆积形成具有规则空间排列的聚集结构时,分子间激子耦合作用能够进一步增强局域手性环境,从而促进 CPL 信号放大。然而,过强的分子间作用也可能导致激发态非辐射衰减增强,引起 Φ_{PL} 下降。因此,理解手性结构、分子堆积方式以及激发态行为之间的关系,是实现高性能 CPL 材料设计的关键。在材料性能评价方面,单独比较 g_{lum} 并不足以全面反映 CPL 体系的实际应用价值,因为弱发光体系同样可能表现出较大的不对称因子。因此,CPL 材料评价通常需要综合考虑 Φ_{PL} 、发射波长、摩尔消光系数 (ϵ)、光稳定性以及样品制备和测试重复性等参数。在适用情况下,综合亮度参数 $BCPL = (1/2)\epsilon\Phi_{PL}|g_{lum}|$ 可用于同时评价材料的吸收能力、发光效率和偏振发射性能。该指标尤其适用于比较不同体系在实际发光应用中的综合输出能力。

2.2 表面活性剂协同组装: BOPPY 微米棒中的水相 CPL 放大

表面活性剂协同组装为分离“发光模块”和“组装模板”提供了便利。与传统溶剂诱导自组装相比,表面活性剂体系能够在水相环境中提供疏水限域、静电作用和动态软界面,从而改变染料分子的成核、生长和堆积过程。对于有机硼荧光染料而言,这一策略尤其具有吸引力:一方面,染料分子本身可以通过硼配位骨架、外围取代基和手性侧链设定发光核心与初始手性偏向;另一方面,表面活性剂则可作为软模板调控聚集层级和形貌演化,使分子层面的手性信息在介观尺度上被放大。

本课题组前期以手性苯乙胺修饰的 BOPPYs **1** 和 **2** 为模型,研究了十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)诱导的水相动态共组装行为^[34](图 1a,b)。其中,化合物 **1** 在 SDS 水溶液中表现出明显的浓度和时间依赖组装特征。随着老化时间延长,体系由初始小尺寸聚集体逐渐演化为形貌较均一的微米棒,并伴随发射光谱和 CPL 信号的显著变化(图 1c,d)。在高浓度条件下,**1** 的组装体 $|g_{lum}|$ 可达到 2.8×10^{-2} ,同时保持约 14% 的发光效率(图 1e)^[34]。对映体(S)-**1** 和(R)-**1** 表现出镜像

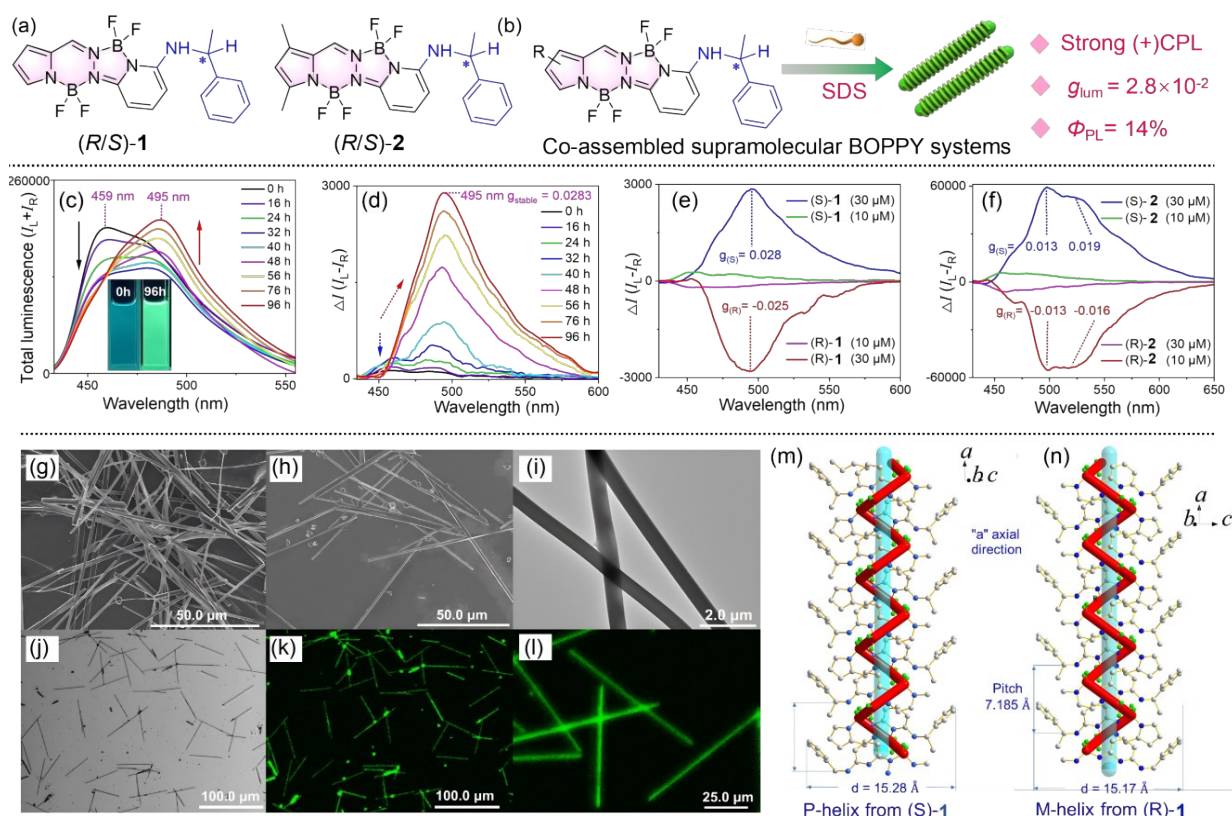


图1 (a)中心手性胺取代的BOPPYs 1和2的分子结构;(b)其与表面活性剂的共组装过程示意图;(c) (S)-1在SDS水溶液中不同时间的发射光谱;(d)CPL光谱;(e) (R/S)-1和(f) 2在SDS水溶液中的CPL光谱;(g) (S)-1和(h) (R)-1在SDS水溶液中组装96 h后的SEM图;(i) (R)-1在组装96 h后的TEM图像;(j) 明场图;(k-l) 荧光图;(m, n) 单晶堆积模式及对应螺旋结构图

Figure 1 Schematic representations of (a) the molecular structures of centrally chiral BOPPYs 1 and 2; (b) the co-assembly process with surfactants. Emission (c) and CPL spectra (d) of (S)-1 (30 μM) at different times in SDS aqueous solution. CPL spectra of (R/S)-1 (e) and 2 (f). The SEM images of (S)-1 (g) and (R)-1 (h) after 96 h. TEM images of (R)-1 (i) after 96 h. Bright field (j). (k, l) Fluorescence images. (m, n) Single-crystal packing modes and the corresponding helical structures.

CPL响应,说明分子手性能够通过SDS协同组装传递并放大至聚集态(图1e)。相比之下,结构相近的化合物2虽然也可产生聚集态CPL信号,但其放大程度与1存在差异(图1f),表明BOPPY发光核心、手性侧链和表面活性剂模板之间的匹配关系对CPL输出具有重要影响。电镜和荧光成像结果进一步证实,(S)-1和(R)-1在SDS体系中可形成微米棒状聚集态(图1g-l);单晶堆积分析显示,二者分别形成与手性相关的P型和M型螺旋堆积(图1m,n),为其组装态CPL放大提供了结构依据。

2.3 发色团骨架调控:从电子结构优化到组装能力增强

在上述BOPPY工作的基础上,本课题组进一步通过稠环拓展和构象调控,研究发色团骨架自

身对CPL放大上限的影响。以中心手性苯并噻吩稠合BOPPY 3为例(图2a),苯并噻吩稠合不仅增强了发色团刚性和 π 共轭程度,也改变了分子堆积方式和聚集态手性放大行为。在SDS参与的水相组装条件下,(S)-3可形成较规则的聚集态形貌(图2b),而(R)-3和(S)-3组装体表现出相互镜像的CPL信号(图2c)。其中,(R)-3可形成手性聚集态,并在566 nm处获得 $|g_{lum}| = 0.069$ (图2c)^[35],较分子态显著提高,说明发色团骨架的刚性增强和稠环拓展能够有效促进聚集态CPL放大。

除中心手性BOPPY体系外,轴手性BODIPYs 4和5也可通过SDS协同组装产生明显的聚集态CPL响应(图2d-k)。化合物4和5分别引入轴手性单元,并在水相组装过程中形成菱形或纳米颗粒状聚集态(图2e,f,i,j),其超分子体系在近

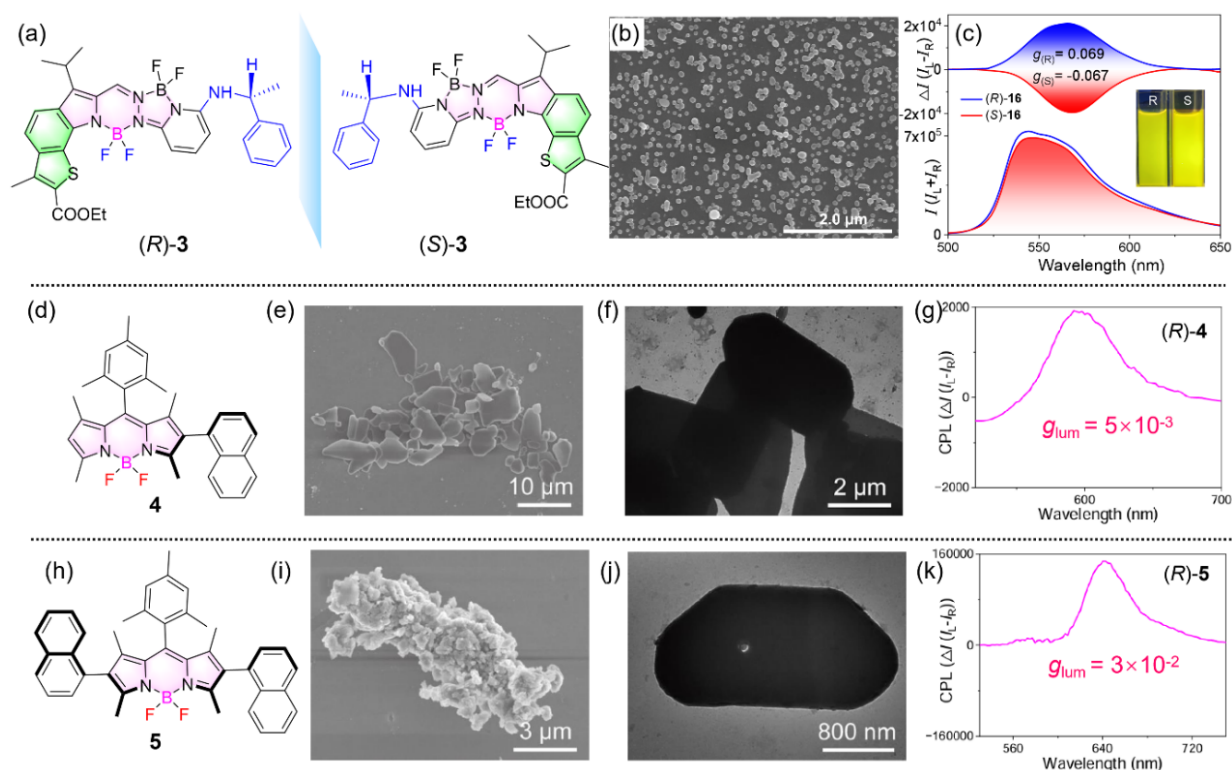


图2 (a)中心手性BOPPY 3的分子结构;(b) (S)-3在SDS水溶液中组装96 h后的SEM图像;(c) (R/S)-3与SDS共组装并老化后的CPL光谱;(d)轴手性BODIPY 4分子结构;(e)组装体SEM图、(f) TEM形貌图;(g)超分子体系的CPL光谱;(h)轴手性BODIPY荧光团5的分子结构;组装体的SEM(i)、TEM(j)形貌图;(k)超分子体系的CPL光谱

Figure 2 (a) Molecular structure of centrally chiral BOPPY 3; (b) SEM image of (S)-3 assembled in SDS aqueous solution. (c) CPL spectra of (R/S)-3 co-assembled with SDS after aging for 96 h; (d) Molecular structure of the axially chiral BODIPY 4; (e) SEM and (f) TEM images of the assemblies; (g) CPL spectra of the supramolecular system of (R)-4. (h) Molecular structure of the axially chiral BODIPY 5; (i) SEM and (j) TEM images of the assemblies; (k) CPL spectra of the supramolecular system of (R)-5

红光区表现出CPL信号, 5的 $|g_{lum}|$ 达到 3×10^{-2} (图2g,k)^[36]。这些结果表明, 中心手性取代、稠环拓展和轴手性引入均可作为有机硼荧光染料提供可传递的手性偏向, 而表面活性剂协同组装则进一步筛选并放大有利的分子堆积模式。

2.4 双路径组装调控: BBI体系中的溶剂聚集与表面活性剂诱导组装

除发色团骨架调控外, 组装路径同样会显著影响手性有机硼荧光染料的CPL输出。本课题组进一步以螺环BINOL衍生硼酸盐异吡啶-吡啶染料BBI 6为模型, 研究了溶剂诱导聚集和表面活性剂协同组装对同一手性发色团的调控作用 (图3a,b)^[37]。BBI 6同时含有BINOL轴手性单元、螺环硼酸盐结构和异吡啶-吡啶发光骨架, 既具有明确的手性来源, 又具备有机硼染料的聚集发光特征。在乙腈/水混合体系中, 6可通过疏水作用形成球形纳米聚集体, 并产生橙黄色AIE-CPL

发射(554 nm, $|g_{lum}|$ 为 1.2×10^{-2} , $\Phi_{PL} \approx 7\%$, 图3d)。相比之下, 在SDS存在下, 染料分子与表面活性剂胶束发生协同组装, 聚集体逐渐演化为长程纳米纤维结构, 体系发光颜色和CPL信号随老化过程发生变化(发射蓝移至536 nm, Φ_{PL} 提升至13%, $|g_{lum}|$ 维持 6×10^{-3} 水平, 图3c,e-g)。这一结果说明, 同一手性有机硼发色团并不对应唯一的CPL输出, 而是可通过溶剂组成、表面活性剂环境和组装时间等路径变量, 在发射波长、发光效率、形貌结构和不对称因子之间实现重新平衡。

因此, BBI 6体系进一步表明, 组装态CPL材料的性能优化不应仅依赖分子结构设计, 还需要将溶剂环境、表面活性剂种类和老化过程等组装条件视为可调控的结构变量。基于这一认识, 如何在保持CPL放大的同时提升固态发光效率和加工适配性, 成为后续材料转化中需要重点解决的问题。

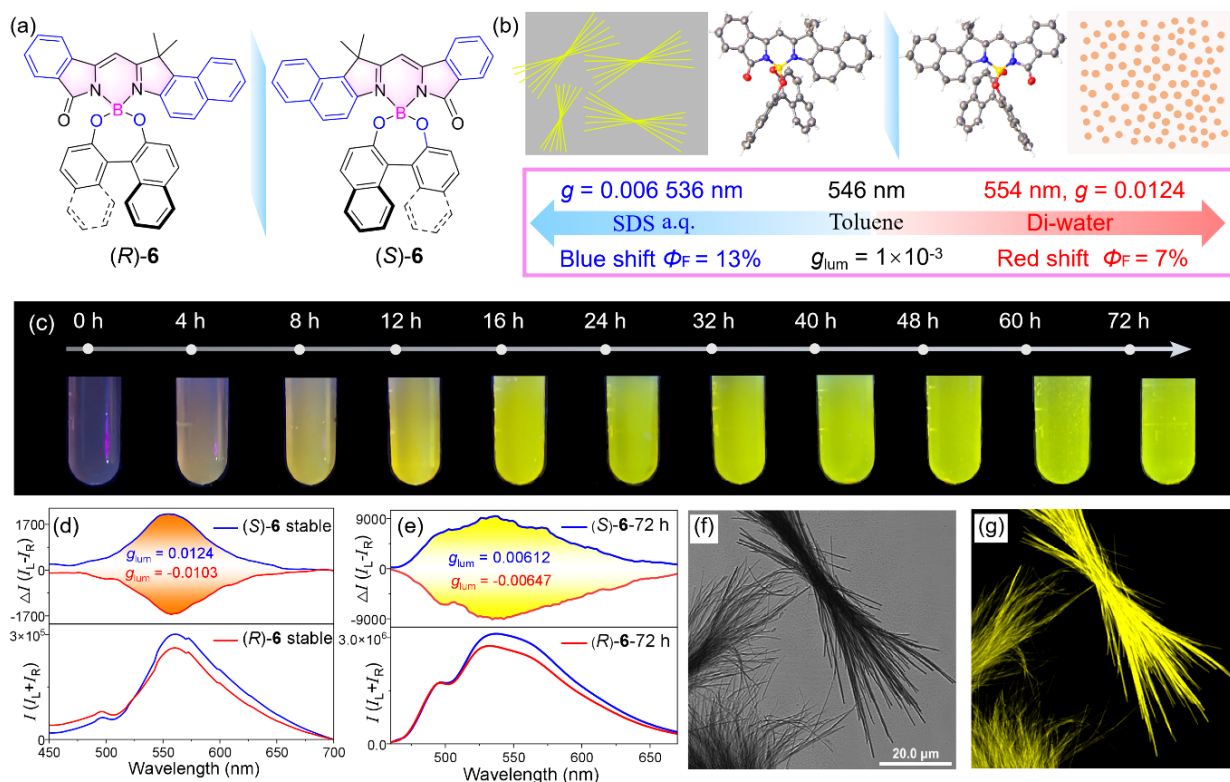


图3 (a)轴手性BBI 6分子结构;(b)在去离子水中以及表面活性剂存在下的超分子组装示意图;(c) (R)-6在含SDS的去离子水溶液中于365 nm紫外光照射下0-72小时的照片;(d) (R/S)-6在99%水中的CPL光谱,以及(e)在含SDS的去离子水溶液中的CPL光谱;(f) (R)-6在SDS水溶液中组装72 h后所得纳米纤维的明场图和(g)荧光图

Figure 3 (a) The structure of spiranic BINOL-derived BBI 6; (b) Schematic illustration of the supramolecular assembly in de-ionized water and in the presence of surfactants. Photos of (c) (R)-6 in SDS deionized aqueous solution for 0-72 hours under 365 nm UV light. The CPL spectra of (R/S)-6 in 99% water (d) and SDS deionized aqueous solution (e), respectively. Bright field (f) and fluorescent images (g) of the assembled nanofibers of (R)-6 in SDS aqueous solution prepared after 72 h.

2.5 从组装放大到固态加工:BOPSH体系与高亮度CPL材料转化

与前述主要依赖溶剂置换或表面活性剂诱导形成有序聚集体的体系不同,BOPSH自分散双硼平台代表了另一类面向固态加工的“自分散”策略^[38]。该策略并不主要依靠后组装过程来获得强CPL,而是通过分子骨架设计预先解决“固态不猝灭”和“手性响应可保持”两个问题。因此,BOPSH体系虽然不属于传统意义上依赖超分子组装放大的CPL体系,却为手性有机硼荧光染料从组装态CPL调控走向固态薄膜和器件转化提供了重要补充。

BOPSH的核心结构来自吡咯水杨酰肼配体与芳基硼酸的一锅缩合/配位反应。该骨架含有两个相互独立的硼配位位点,其中参与三齿配位的B位点形成硼立体中心;两个芳基硼取代基一方面提高骨架刚性并诱导分子扭曲,另一方面通

过体积位阻削弱固态紧密 π - π 堆积,从而形成“自分散”固态发光环境。单晶结构显示,BOPSH核心呈半碗状扭曲构象,分子间没有明显面对面 π - π 堆积,而主要通过C-H $\cdots\pi$ 等弱相互作用组织晶体堆积^[38]。因此,BOPSH体系的关键不是追求组装体长程螺旋形貌,而是在固体中维持足够分散的发色团排列,使高亮度发光和硼立体中心诱导的CPL能够同时保留。在系列BOPSH中,7-9最能体现该平台的颜色调控和双态CPL特点(图4a)。在365 nm紫外光照射下,化合物7-9均表现出明显的固态荧光(图4b)。其中,7在二氯甲烷中呈现蓝绿发射, λ_{em} 为464/489 nm, Φ_{PL} 为90%;其粉末态发射位于489 nm, Φ_{PL} 仍可达到80%。8通过电子给体取代进一步红移发射,溶液中 λ_{em} 为495/521 nm, Φ_{PL} 高达97%,粉末态 λ_{em} 为532 nm, Φ_{PL} 为56%。9则将发射推进到红光区域,溶液中 λ_{em} 为560 nm, Φ_{PL} 为77%,粉末态 λ_{em} 为602 nm,

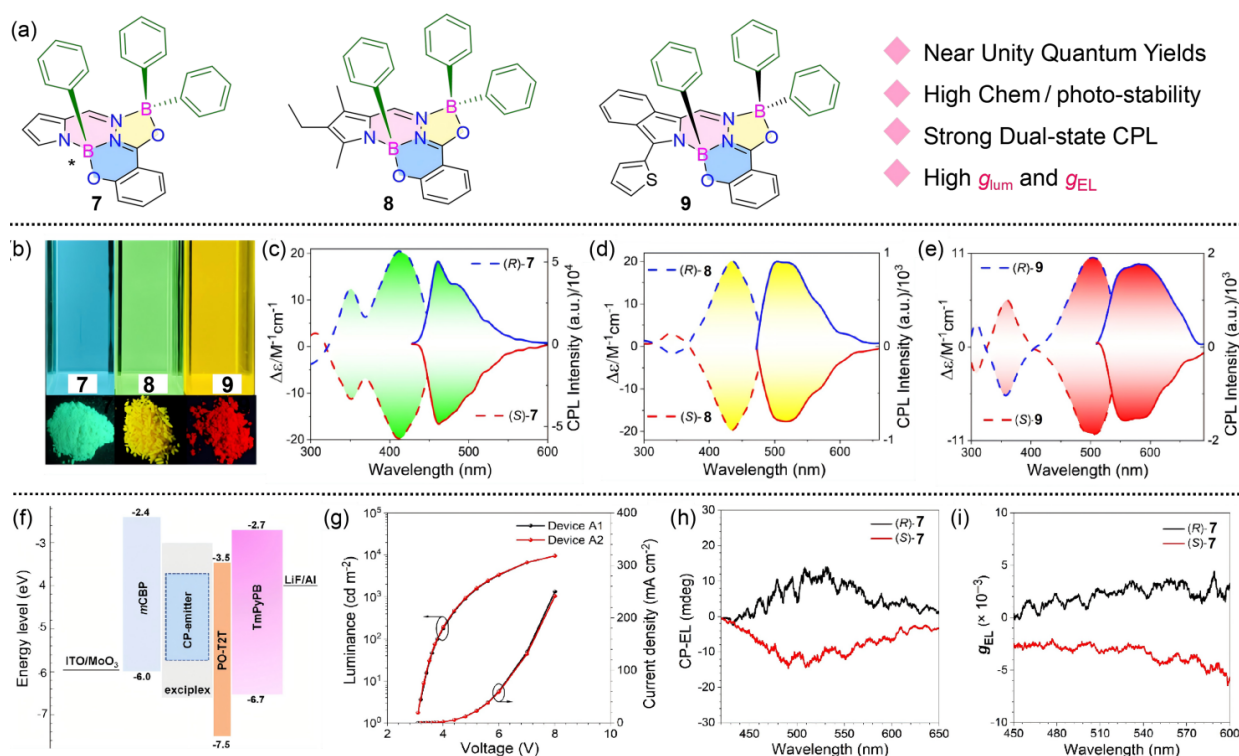


图4 (a)BOPSHs 7-9的化学结构; (b) 7-9在365 nm紫外灯照射下的荧光照片; (c-e) (R/S)-7、(R/S)-8和(R/S)-9在二氯甲烷中的圆二色光谱(虚线)和圆偏振发光光谱(实线); (f)所制器件结构配置示意图; (g)器件A1和A2的亮度及电流密度随电压变化曲线; (h)在5 V电压下采集的CP-EL光谱; (i)器件A1和A2的 g_{EL} 随CP-EL波长的变化曲线

Figure 4 (a) Chemical structures of BOPSHs 7-9. Fluorescence photos of 7-9 taken under a 365 nm lamp. (c-e) CD (dash lines) and CPL spectra (solid lines) of (R/S)-7 (c), (R/S)-8 (d) and (R/S)-9 (e) in dichloromethane. (f) Configuration diagram of the fabricated devices. (g) Luminance and current density curves with the change of voltage of devices A1 and A2. (h) CP-EL spectra collected at 5 V and (i) plots of g_{EL} versus CP-EL wavelength of devices A1 and A2

Φ_{PL} 为21%^[38]。这组结构表明,在BOPSH平台中,细微的杂环和取代基变化即可在保持双态发光的同时实现从绿光、黄光到红光的连续调节。

从手性光学输出看,拆分后的7-9对映体均表现出镜像CD/CPL信号(图4c-e)。7和8在溶液及固态中均保持 10^{-3} 量级的 g_{lum} ,其中7的 B_{CPL} 可达到 $5.98 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,说明高 Φ_{PL} 能弥补中等 g_{lum} 带来的亮度限制。其中,9在固态中表现出更强的CPL响应, g_{lum} 最高可达 9.40×10^{-3} (550 nm),并在605 nm附近仍保持 4.52×10^{-3} 的CPL信号^[38]。这说明BOPSH中硼立体中心、ICT跃迁和晶态有序排列之间存在协同关系;对于固态CPL材料而言,分子内手性和晶体中发色团排列共同决定最终输出,而不只是单个硼立体中心的局域效应。BOPSH平台还进一步实现了圆偏振电致发光转化。以7对映体作为手性发光客体构筑的CP-OLED器件发射峰位于约492 nm(图4f-h),最大亮度约为 $9559/9493 \text{ cd m}^{-2}$,最大外量子效率可达

5.0%,接近传统荧光OLED的理论上限;器件同时给出镜像圆偏振电致发光CP-EL信号,电致发光不对称因子 g_{EL} 分别约为 $+1.86 \times 10^{-3}$ 和 -3.07×10^{-3} (图4h,i)^[38]。这使BOPSH区别于多数仅在溶液或聚集体中展示CPL的有机小分子体系,体现了从分子设计、固态发光到器件验证的闭环。

由此可见,BOPSHs 7-9不仅说明硼立体中心可以作为构筑手性有机硼发光分子的有效手性源,也表明“分子自分散设计-固态高效发光-器件转化”可作为有机硼CPL材料发展的重要方向。与前述依赖超分子组装放大CPL的体系相比,BOPSH更强调通过分子骨架设计提升固态发光效率和加工适配性。未来更具应用潜力的手性有机硼CPL体系可能需要同时具备这两方面特征:既能在明确结构证据支持下实现手性传递与CPL放大,又能在高浓度、固态或薄膜状态下保持足够亮度、稳定性和器件兼容性。上述体系体现了手性有机硼荧光染料CPL调控策略的两个主要方

向:一类通过超分子组装实现外源手性放大,另一类通过分子内禀手性构筑实现固态性能保持。

2.6 结构-路径-形貌-CPL输出之间的内在关系

综上所述,手性有机硼荧光染料的光学性能并非由单一结构因素决定,而是由分子结构设计、组装路径选择以及介观形貌演化共同作用的结果。其中,手性来源决定了分子产生和传递手性信息的基础,而发色团骨架和取代基结构则进一步调控电子结构、激发态行为以及分子间相互作用模式。

对于 BOPPY 等依赖外部手性诱导的体系,CPL增强主要来源于分子在组装过程中的有序排列和手性传递。通过调节表面活性剂协同作用、溶剂环境以及分子间堆积方式,可以促进螺旋超分子结构形成,实现从分子尺度手性向聚集态尺度手性信号的放大。然而,该类体系通常依赖外部组装环境,其结构稳定性和性能保持能力仍受到组装动力学和环境条件影响。相比之下,BOPSH体系通过构建稳定的硼立体中心,将手性信息直接引入分子骨架,使材料能够在固态环境中保持较好的手性结构和发光性能。

这种由外部组装诱导手性放大向分子本征手性驱动固态 CPL 输出的转变,体现了手性有机硼荧光染料设计策略的发展趋势。

因此,未来高性能手性有机硼荧光染料的设计需要在多个层面实现协同优化:在分子层面,需要合理调控手性来源和发色团电子结构;在组装层面,需要建立可预测的分子排列和激子耦合模式;在材料层面,则需要兼顾高 Φ_{PL} 、高 $|g_{\text{lum}}|$ 以及良好的加工稳定性。通过构建“结构设计—组装调控—形貌演化—CPL输出”的关联体系,有望进一步推动手性有机硼荧光材料向实际光电器件应用发展。然而,目前该领域仍面临组装过程可预测性不足、结构参数与 CPL 性能之间定量关联有限以及器件化过程中手性保持效率下降等问题。因此,建立基于结构参数、组装动力学和激发态行为的多尺度预测模型,将是未来发展的重要方向。

为便于比较不同手性有机硼荧光染料组装体系的结构特点及 CPL 性能,本文将代表性体系的发射波长、发光量子产率、CPL 不对称因子、组装方式及代表性形貌特征总结于表 1 中。

表 1 代表性手性有机硼荧光染料组装态体系及其 CPL 性质

Table 1 Representative assembled chiral organoboron fluorophore systems and their CPL properties.

体系	λ_{em} (assembly/ solid state)/ nm	Φ_{PL} (assembly/ solid state)	CPL 不对称因子 $ g_{\text{lum}} $	组装方式	代表性形貌
BOPPY/SDS (R/S)-1	459	14%	2.8×10^{-2}	SDS 协同组装	微米棒
BOPPY/SDS (R/S)-2	500	—	1.2×10^{-2}	SDS 协同组装	微米棒
BOPPY/SDS (R/S)-3	566	—	6.9×10^{-2}	SDS 协同组装	纳米球
BODIPY/SDS (R/S)-4	580	—	5×10^{-3}	SDS 协同组装	纳米球、纳米片
BODIPY/SDS (R/S)-5	655	—	3×10^{-2}	SDS 协同组装	纳米球、纳米片
BBI/H ₂ O (R/S)-6	554	7%	1.2×10^{-2}	溶剂诱导聚集自组装	纳米球
BBI/SDS (R/S)-6	536	13%	6×10^{-3}	SDS 协同组装	纳米纤维
BOPSH 7	489 (solid)	80%	1×10^{-3}	固态自分散	—
BOPSH 8	532 (solid)	56%	1×10^{-3}	固态自分散	—
BOPSH 9	602 (solid)	21%	9.4×10^{-3} , 4.52×10^{-3}	固态自分散	—

表中 1-6 体系的光物理及 CPL 性能参数均对应文献报道的组装态测试结果;7-9 体系的数据对应固态测试条件下的结果。“—”表示文献中未报道相应参数。

由表 1 可见,不同手性构筑方式和组装策略能够赋予有机硼荧光染料差异化的 CPL 响应特征。其中,依赖超分子组装的体系通常通过有序分子排列和分子间耦合作用实现 $|g_{\text{lum}}|$ 增强,而固态自分散策略则更有利于保持较高的发光效率和固态加工性能。

3 总结与展望

超分子组装为手性有机硼荧光染料提供了超

越单分子设计的第二调控维度,为破解引言提出的有机 CPL 材料“高发光效率与大发光不对称因子难以协同提升”这一核心难题提供可行路径。以本文重点论述的 BOPPY、稠环拓展 BOPPY、BBI 和 BOPSH 等体系为例可以看出:分子结构预先决定发色团发光特性与固有手性偏向,硼配位中心与外围取代基约束分子三维堆积边界;组装路径进一步决定分子固有手性能否通过有序聚集实现有效传递与放大;分子间激子耦合与空间排

布最终调控 CPL 信号强度、发射波长与旋向。由此可见,该领域研究重心并非简单引入更多手性基团、片面追求更高 $|g_{lum}|$,而是建立分子手性、堆积模式与激发态耦合之间可调控的内在关联,构筑兼具高荧光量子产率、可预测手性光学响应、良好加工性的发光体系,回应了本文开篇提出的三大科学问题:何种有机硼结构能够预设可传递的手性偏向,何种组装路径能够将这种偏向放大为稳定 CPL 输出,以及如何建立可比较、可验证、可加工的结构—组装—性能关系。

未来值得关注的方向包括以下几个方面。第一,应进一步发展结构可解析的组装体系,通过单晶结构、散射、电镜、原位光谱和理论计算建立闭合的结构-光谱关系。第二,应加强路径控制研究,将溶剂比例、老化时间、表面活性剂浓度和成膜过程从“实验条件”提升为“结构变量”。第三,

应从材料应用角度重新定义高性能 CPL,不仅比较 $|g_{lum}|$,还应同时考虑 Φ_{PL} 、发射波长、亮度、稳定性和加工方式。第四,应推动组装态 CPL 向固体、薄膜、凝胶、纳米分散体和电致发光器件转化,使有机硼染料从结构可调的分子平台进一步发展为可用的偏振发光材料。

从更宽的手性发光材料发展看,小分子有机荧光团、螺烯衍生物、钙钛矿、共轭聚合物、金属配合物、超分子组装体和圆偏振电致发光器件等体系均在不断拓展 CPL 材料的结构类型与应用边界^[39-52]。与这些体系相比,有机硼荧光染料的优势在于其兼具明确的分子结构、可调的硼配位中心、较高的荧光效率和丰富的组装行为。若能进一步实现结构可解析、路径可控制、性能可重复和加工可转化,有机硼染料组装体有望成为连接基础手性光物理与实用 CPL 材料的有效分子平台。

参 考 文 献:

- [1] RIEHL J P, RICHARDSON F S. Circularly polarized luminescence spectroscopy [J]. *Chem. Rev.*, 1986,86:1-16.
- [2] SANG Y, HAN J, ZHAO T, *et al.* Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: generation, amplification, and application [J]. *Adv. Mater.*, 2020,32:1900110.
- [3] ZHANG Y, YU S, HAN B, *et al.* Circularly polarized luminescence in chiral materials [J]. *Matter*, 2022,5:837-875.
- [4] DENG Y, WANG M, ZHUANG Y, *et al.* Circularly polarized luminescence from organic micro-/nano-structures [J]. *Light Sci. Appl.*, 2021,10:76.
- [5] YANG X, GAO X, ZHENG Y-X, *et al.* Recent progress of circularly polarized luminescence materials from Chinese perspectives [J]. *CCS Chem.*, 2023,5:2760-2789.
- [6] FURLAN F, MORENO-NARANJO J M, GASPARINI N, *et al.* Chiral materials and mechanisms for circularly polarized light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2024,18:658-668.
- [7] ZHANG D-W, LI M, CHEN C-F. Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020,49:1331-1343.
- [8] ARRICO L, DI BARI L, ZINNA F. Quantifying the overall efficiency of circularly polarized emitters [J]. *Chem. Eur. J.*, 2021,27:2920-2934.
- [9] KITZMANN W R, FREUDENTHAL J, REPONEN A-P M, *et al.* Fundamentals, advances, and artifacts in circularly polarized luminescence spectroscopy [J]. *Adv. Mater.*, 2023,35:2302279.
- [10] 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.*, 2021,12:8589-8602.
- [11] MORI T. Chiroptical properties of symmetric double, triple, and multiple helicenes [J]. *Chem. Rev.*, 2021,121:2373-2412.
- [12] CRASSOUS J, FUCHTER M J, FREEDMAN D E, *et al.* Materials for chiral light control [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2023,8:365-371.
- [13] LOUDET A, BURGESS K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties [J]. *Chem. Rev.*, 2007,107:4891-4932.
- [14] ULRICH G, ZIESSEL R, HARRIMAN A. The chemistry of fluorescent BODIPY dyes: versatility unsurpassed [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008,47:1184-1201.
- [15] BOENS N, LEEN V, DEHAEN W. Fluorescent indicators based on BODIPY [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012,41:1130-

- 1172.
- [16] LU H, MACK J, NYOKONG T, *et al.* Optically active BODIPYs [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2016,318:1-15.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] SÁNCHEZ-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.*, 2014,136:3346-3349.
- [20] 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.
- [21] LIU Z-F, LIU X-X, ZHANG H, *et al.* Intense circularly polarized luminescence induced by chiral supramolecular assembly: the importance of intermolecular electronic coupling [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024,63:e202407135.
- [22] STACHELEK P, SERRANO-BUITRAGO S, MAROTO B L, *et al.* Circularly polarized luminescence bioimaging using chiral BODIPYs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024,16:67246-67254.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] WANG L-Y, LIU Z-F, TENG K-X, *et al.* Circularly polarized luminescence from helical N,O-boron-chelated dipyrromethene derivatives [J]. *Chem. Commun.*, 2022,58:3807-3810.
- [26] LI Z-Q, GONG Z-L, SHAO J-Y, *et al.* Full-color and white circularly polarized luminescence of hydrogen-bonded ionic organic microcrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021,60:14595-14600.
- [27] LI Z-Q, MENG L, CHEN Z, *et al.* Endowing single-crystal polymers with circularly polarized luminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2025,16:234.
- [28] GAO P-F, JIANG Y-Y, LIU H, *et al.* Pillar-layer chiral MOFs as a crystalline platform for circularly polarized luminescence and single-phase white-light emission [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022,14:20463-20471.
- [29] LU X, ZHANG K, NIU X, *et al.* Encapsulation engineering of porous crystalline frameworks for delayed luminescence and circularly polarized luminescence [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2024,53:6694-6734.
- [30] ZHANG C, GUAN S, ZHANG Z-M, *et al.* Maximized circularly polarized luminescence from metal clusters accelerates chiral photopolymerization [J]. *Nat. Commun.*, 2025,16:6848.
- [31] 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.
- [32] PAN H, HUANG H, LIU Y, *et al.* Supramolecular chiral J-aggregates of an amphiphilic boron-azadipyrromethene dye: kinetic pathway and circularly polarized near-infrared luminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2024,36:3745-3753.
- [33] SHOW S, JAMADAR A, GORAI S, *et al.* Peptide-induced chirality transfer and circularly polarized luminescence in achiral BODIPY emitters via halogen bonding [J]. *Chem. Commun.*, 2025,61:1826-1829.
- [34] SUN Y, YU C, QIAN W, *et al.* Dynamically stable co-assembled supramolecular BOPPY systems with chiral amplification [J]. *Chem. Commun.*, 2023,59:13986-13989.
- [35] 孙营柱, 于长江, 焦莉娟, 等. 苯并噻吩稠合双硼荧光染料的手性光学性质及组装手性放大研究 [J]. *中国科学: 化学*, 2024,54(8):1352-1360.
- SUN Y, YU C, JIAO L, *et al.* Chiroptical properties and assembled chiral amplification in benzothieno-fused bisboron fluorescent dyes [J]. *Sci. Sin. Chim.*, 2024,54(8):1352-1360.
- [36] CAO J, ZHANG J-P, ZHANG F, *et al.* A catalytic enantioselective Suzuki coupling for the modular construction of axially chiral BODIPYs with bright solid-state emission [J]. *Org. Lett.*, 2025,27:173-179.
- [37] SUN Y, YU C, YU T, *et al.* Supramolecular-assembly and surfactant-regulated circularly polarized luminescence from a spiranic BINOL-derived borate isoindolyl-indolenine dye [J]. *Adv. Optical Mater.*, 2025,13:2500435.
- [38] YU C, CHENG C, LIU Z, *et al.* A novel boron-stereogenic fluorophore with dual-state circular polarization luminescence

- via a self-dispersing strategy [J]. *Chem. Sci.*, 2025, 16: 7971-7980.
- [39] KUMAR J, NAKASHIMA T, KAWAI T. Circularly polarized luminescence in chiral molecules and supramolecular assemblies [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6: 3445-3452.
- [40] CHEN Y. Circularly polarized luminescence based on small organic fluorophores [J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 23: 100651.
- [41] ZHAO W-L, LI M, LU H-Y, *et al.* Advances in helicene derivatives with circularly polarized luminescence [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55: 13793-13803.
- [42] LI Z-Q, GONG Z-L, ZHOU Z, *et al.* Circularly polarized luminescent halide perovskites: research progress and prospective [J]. *Sci. China Chem.*, 2021, 64: 2060-2071.
- [43] JIA J, CAO X, MA X, *et al.* Circularly polarized electroluminescence from a single-crystal organic microcavity light-emitting diode based on photonic spin-orbit interactions [J]. *Nat. Photonics*, 2023, 17: 1014-1022.
- [44] GONG J, ZHANG X. Recent progress in circularly polarized luminescence of metal complexes and supramolecular systems [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 453: 214329.
- [45] WANG M, WANG Z, LIU L, *et al.* Organic circularly polarized luminescence materials in various aggregation states [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13: 20880.
- [46] NIU X H, ZHAO R, YAN S M, *et al.* Chiral materials: progress, applications, and prospects [J]. *Small*, 2023, 19: 2303059.
- [47] WATANABE K, IIDA H, AKAGI K. Circularly polarized luminescence from optically active conjugated polymers [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24: 6451-6456.
- [48] 佟海旭, 刘娜, 吴宗铨. 基于螺旋高分子的圆偏振发光材料[J]. *发光学报*, 2026, 47(07): 1119-1134.
TONG H, LIU N, WU Z. Circularly polarized luminescent (CPL) materials based on helical polymers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(07): 1119-1134.
- [49] 赵逸伦, 王朝晖, 姜玮. 手性分子碳酰亚胺的圆偏振发光[J]. *化学学报*, 2026, 84, doi: 10. 6023/a26050172.
ZHAO Y, WANG Z, JIANG W. Chiral molecular carbon imides for circularly polarized luminescence [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2026, 84, doi: 10. 6023/a26050172.
- [50] 张友明, 邓益佳, 王练, 等. 基于四齿铂配位构型的圆偏振发光材料构筑及其深红光/近红外电致发光研究 [J]. *发光学报*, 2025, 46(11): 2036-2045.
ZHANG Y, DENG Y, WANG L, *et al.* Tetradentate Pt (II)-based circularly polarized luminescent materials for deep red/near-infrared electroluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(11): 2036-2045.
- [51] 张铭江, 苏蕊琪, 庄涛涛. 圆偏振发光液晶体系的构建与应用[J]. *液晶与显示*, 2025, 40(1): 111-127.
ZHANG M, SU R, ZHUANG T. Endowing circularly polarized luminescence in liquid crystal composites for desired applications [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Dis.*, 2025, 40(1): 111-127.
- [52] 连宁晓, 黄国斌, 田凯丽等. 手性茚酰亚胺衍生物的超分子结构与圆偏振发光性质[J]. *发光学报*, 2025, 46(06): 1075-1081.
LIAN N, HUANG G, TIAN K, *et al.* Supramolecular structure and circularly polarized luminescence property of chiral perylene diimide derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(06): 1075-1081.



孙营柱(1998—),男,山东菏泽人,博士研究生,2024年获安徽师范大学硕士学位,主要从事B-N有机硼染料的设计与合成、超分子组装及圆偏振发光性能研究,并探索其在有机太阳能电池阴极界面层中的应用。
E-mail: sunyingzhu@ahnu.edu.cn



于长江(1985—),男,安徽界首人,博士,副教授,硕士生导师,2016年获得安徽师范大学博士学位,主要从事有机功能染料及聚集诱导发光、圆偏振发光等光功能材料的研究,重点开展含硼染料的分子设计、合成、光物理性质及应用研究。
E-mail: yuchj@ahnu.edu.cn