

基于三苯胺的红光手性荧光探针的 构筑及手性识别性能

吴泽怡, 司文妮, 齐春轩, 李 朔, 冯海涛

(宝鸡文理学院化学与材料工程学院AIE(聚集诱导发光)研究中心, 宝鸡 721013)

摘要 设计合成了一对基于三苯胺、二氰基乙烯和光学纯1,2-二氨基环己烷的红色手性荧光探针. 通过核磁共振波谱(NMR)、高分辨质谱(HRMS)及X射线单晶衍射(XRD)确认了手性环状化合物的结构. 对探针分子的光物理性能进行了表征, 结果表明所制备的红色分子发光波长位于622 nm, 结晶态时荧光量子产率高达35.2%, 并具有典型的聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)活性. 该手性荧光探针分子对环己二胺和四氢萘胺表现出明显的对映选择性识别性能, 探针分子在与分析物作用后形成的络合物的荧光强度比分别可达到14.20倍和4.28倍. 研究结果不仅丰富了AIE型环状红光化合物的种类, 而且延长了手性荧光探针的发光波长. 因此, 该探针可作为一种简单、方便的手性检测工具应用于手性识别.

关键词 聚集诱导发光; 三苯胺; 环己二胺; 手性识别; 荧光探针

中图分类号 O625.6 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250258

Construction and Enantio recognition Property of Red Emission Chiral Probes Based on Triphenylamine

WU Zeyi, SI Wenni, QI Chunxuan*, LI Shuo, FENG Haitao*

(AIE Research Center, College of Chemistry and Material Engineering,
Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China)

Abstract The enantiomers show similar physical and chemical properties, while optical, biochemical, and pharmacological activities are often different. Therefore, it is important to selective recognition of one enantiomer from the other. In this work, a pair of chiral cyclic compounds based on triphenylamine, 1,2-dicyanoethylene, and optically pure 1,2-cyclohexanediamine were synthesized. These probes were verified by the means of nuclear magnetic resonance (NMR), high resolution mass spectroscopies (HRMS), and single crystal X-ray diffraction (XRD). Then, the photophysical properties of the probes were investigated. The results indicated that the probes show red emission (622 nm) with high quantum yield (QY up to 35.2%) in the crystal states. The photophysical properties exhibited that the probes are typically aggregation-induced emission compounds. Further, the probes show satisfactory enantio recognition property, the fluorescence intensity ratio of the complexes were 14.2 to *R/S*-1,

收稿日期: 2025-09-11. 网络首发日期: 2025-11-09.

联系人简介: 齐春轩, 男, 博士, 副教授, 主要从事有机发光材料的合成及应用方面的研究. E-mail: qichunxuan@163.com

冯海涛, 男, 博士, 教授, 主要从事有机发光材料的合成及应用方面的研究. E-mail: haitaofeng907@163.com

基金项目: 陕西省教育厅专项科研项目(批准号: 24JK0291)、陕西省科技厅一般项目(面上)(批准号: 2024JC-YBMS-114)、陕西省科技厅创新团队项目(批准号: 2022TD-36)、陕西省大学生创新训练项目(批准号: S202210721048)和宝鸡文理学院第十八批校级教改项目(批准号: 23JGYB37)资助.

Supported by the Scientific Research Plan Projects of Shaanxi Education Department, China(No.24JK0291), the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi, China(No.2024JC-YBMS-114), the Scientific and Technological Innovation Team of Shaanxi Province, China(No.2022TD-36), the College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program of Shaanxi Province, China(No.S202210721048) and the Undergraduate Education Reform Project of Baoji University of Arts and Sciences in 2023, China(No.23JGYB37).

2-diaminocyclohexane and 4.28 to *R*-/*S*-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalen-2-amine. This work not only enriches the variety of AIE-type cyclic compounds but also extends the emission wavelength of chiral probes. The obtained compound can serve as a simple and convenient measurement tool for enantioselectively recognizing racemic compounds.

Keywords Aggregation-induced emission; Triphenylamine; Cyclohexylenediamine; Chiral recognition; Fluorescent probe

手性识别对理解生物过程、辅助药物设计及制备手性分离材料等至关重要^[1-4], 迄今, 已开发的手性探针包括手性小分子、手性多孔材料和手性聚合物等. 此外, 一系列手性环状化合物如冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦脲等, 因含有多重结合位点而在手性识别方面得到广泛研究, 部分环状化合物已被应用于手性拆分^[5-10]. 目前, 将环状化合物应用于手性识别的方法主要采用核磁共振波谱(NMR)技术, 但该方法存在成本高、化学位移范围窄以及检测复杂分析物时谱峰易重叠等问题, 使其应用受限.

荧光光谱法因操作简单、成本低和灵敏度高等优点被广泛应用于手性识别^[11-13], 但传统的荧光化合物由于ACQ(Aggregation-caused quenching)效应, 限制了其作为手性荧光探针的发展^[14,15]. 而聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)概念的提出为解决这一科学难题提供了新思路, AIE材料由于分子内运动受限, 在聚集态时发出明亮的荧光^[16-20]. 基于此, Zheng等^[21-24]首次将AIE与手性识别相结合, 开发了一系列“点亮”型手性荧光探针, 甚至通过荧光颜色差异实现了对手性酸、手性氨基酸的对映选择性识别. 同时, 本课题组^[25-27]构建了基于丙烯腈和四苯乙烯(Tetraphenylethylene, TPE)的AIE型手性酰胺/仲胺, 实现了对手性酸的高灵敏对映选择性识别. 此外, 尝试将该手性荧光探针应用于手性拆分, 通过一步共沉淀方式实现了手性拆分^[28,29]. 虽然, 基于AIE的手性荧光探针取得了一定发展, 但该研究仍处于初期, 而且已报道的荧光探针发光波长主要位于蓝色或黄色区域, 具有红色荧光发射的手性荧光探针鲜见报道, 特别是具有环状结构的红色手性荧光探针的研究报道更少.

基于此, 本文以商业易得的螺旋桨型三苯胺(Triphenylamine, TPA)为荧光核, 以丁烯二腈为电子受体, 光学纯环己二胺为手性源, 构建了一对具有红色荧光发射的手性荧光探针(1*R*, 2*R*)-2TPA-2CN和(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN. 该探针具有典型的AIE活性, 发光波长位于622 nm, 在固态时(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN的荧光量子产率高达35.2%, 并对环己二胺和四氢萘胺展现出良好的对映选择性识别性能, 识别后所形成络合物的荧光强度比分别达到14.20倍和4.28倍. 该手性荧光探针的开发有效丰富了探针分子的发光波长, 为手性荧光探针的设计提供了新的可能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

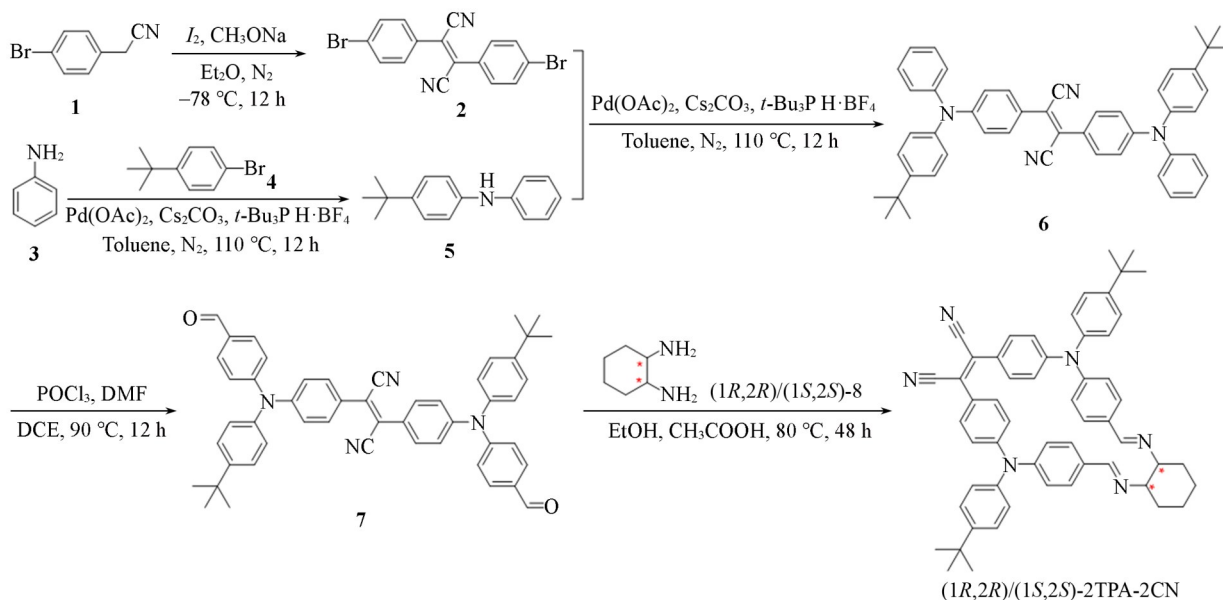
无水硫酸镁、二氯甲烷(DCM)、石油醚(PE)、乙酸乙酯(EA)、甲醇(MeOH)、无水乙醇(EtOH)、三氯甲烷(CHCl₃)、1,2-二氯乙烷(DCE)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、三氯氧磷(POCl₃)、4-溴苯乙腈、碘、甲醇钠、苯胺、4-叔丁基溴苯、醋酸钡、碳酸铯和焦亚硫酸钠, 分析纯, 安耐吉化学有限公司; 超干乙醇(纯度99.5%), (1*S*, 2*S*)-(+)-1,2-环己二胺(1*S*, 2*S*-CHDA)和(1*R*, 2*R*)-(-)-1,2-环己二胺(1*R*, 2*R*-CHDA)(纯度97%), *R*-(-)-1,2,3,4-四氢-1-萘胺[*R*-(-)-1,2,3,4-THNA, 纯度98%]和*S*-(+)-1,2,3,4-四氢-1-萘胺[*S*-(+)-1,2,3,4-THNA, 纯度98%], 氘代氯仿(CDCl₃)和氘代率99.8%+0.03%(体积分数)TMS, 安耐吉化学有限公司; 三叔丁基膦四氟硼酸盐, 分析纯, 上海毕得医药科技股份有限公司; 冰乙酸, 分析纯, 上海麦克林生化科技公司; 乙醚、甲苯和盐酸(HCl), 分析纯, 四川西陇科学有限公司; 硅胶, 烟台新诺新材料技术有限公司.

Agilent-400 MHz型核磁共振波谱仪, 英国安捷伦公司; LC-20/AB4600型高分辨液相色谱-质谱联用仪, 美国AB SCIEX公司; XtaLAB PROII型X射线单晶衍射仪, 日本理学RIGAKU; C11347型绝对PL量子产率光谱仪(QY), 日本Hamamatsu公司; Ti-E型倒置荧光显微镜, 日本尼康仪器有限公司; T9S型紫外光谱仪, 翱艺仪器(上海)公司; RF-5301PC型稳态-瞬态荧光光谱仪, 岛津(香港)公司; SU801型扫

描电子显微镜, Hitachi 公司; GL2241-1SCN 型电子分析天平, 北京赛多利斯科学仪器有限公司; 超声波清洗仪, 济宁亨达超声设备有限公司; 真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 手提式紫外灯, 上海嘉鹏科技有限公司; 低温冷却循环泵和 SHB-III 循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司。

1.2 实验过程

目标化合物 (1*R*,2*R*)-2TPA-2CN 和 (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN 的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic routes of (1*R*,*R*)/(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN

1.2.1 化合物 **2** 的合成 在 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 4-溴苯乙腈 (5.00 g, 25.50 mmol) 和搅拌子, 在氮气保护下降温至 $-78^\circ C$, 加入碘单质 (6.47 g, 25.50 mmol) 和 100 mL 乙醚, 搅拌 20 min; 将甲醇钠 (2.89 g, 53.55 mmol) 溶于 20 mL 甲醇中, 逐滴加入到上述反应液中, 于 $-78^\circ C$ 反应 30 min 后将体系升温至室温, 反应过夜. 反应结束后, 将乙醚风干, 加入 75 mL 质量分数为 3% 的稀盐酸酸化, 抽滤, 滤饼依次用去离子水、质量分数为 5% 的焦亚硫酸钠和去离子水洗涤, 收集滤饼, 并用三氯甲烷/乙醇混合溶剂进行重结晶, 得到 7.48 g 白色针状化合物 **2**, 收率为 76%。

1.2.2 化合物 **5** 的合成 在 250 mL 双口圆底烧瓶中加入磁搅拌子、醋酸钯 (0.6 g, 2.67 mmol)、碳酸铯 (13.12 g, 40.27 mmol) 和三叔丁基磷四氟硼酸盐 (2.34 g, 8.07 mmol), 在氮气保护下注入 150 mL 甲苯、苯胺 (5.12 mL, 53.71 mmol) 和 4-叔丁基溴苯 (10.49 mL, 59.07 mmol) 后, 于 $110^\circ C$ 反应 12 h. 待反应完毕, 冷却至室温, 加水淬灭反应, 并用二氯甲烷萃取 (50 mL \times 3), 合并有机相, 用无水 $MgSO_4$ 干燥, 抽滤, 收集滤液, 经柱层析分离 (石油醚为流动相) 和旋转蒸发后, 得到 9.92 g 红色油状化合物 **5**, 收率为 82%。

1.2.3 化合物 **6** 的合成 将化合物 **2** (3.78 g, 9.79 mmol)、化合物 **5** (5.52 g, 24.48 mmol)、醋酸钯 (0.22 g, 0.98 mmol)、碳酸铯 (11.16 g, 34.27 mmol)、三叔丁基磷四氟硼酸盐 (0.85 g, 2.94 mmol) 和磁搅拌子加入 100 mL 双口圆底烧瓶中, 在氮气保护下加入 50 mL 甲苯, 于 $110^\circ C$ 反应 12 h. 待反应完毕, 加水淬灭反应并用二氯甲烷萃取 (50 mL \times 3), 合并有机相, 用无水 $MgSO_4$ 干燥, 抽滤, 经柱层析分离 (石油醚/乙酸乙酯体积比 200:1) 得到 5.30 g 红色油状的化合物 **6**, 收率为 80%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 7.67 (dd, $J=9.1, 2.6$ Hz, 4H), 7.33 (td, $J=8.6, 1.8$ Hz, 8H), 7.22~7.16 (m, 4H), 7.16~7.11 (m, 2H), 7.09 (dd, $J=8.7, 2.3$ Hz, 4H), 7.03 (dd, $J=9.1, 2.5$ Hz, 4H), 1.34 (d, $J=2.3$ Hz, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ : 150.8, 148.1, 146.6, 143.7, 129.9, 129.7, 126.7, 126.0, 125.8, 124.7, 124.4, 120.8, 120.1, 118.0, 34.6, 31.6.

1.2.4 化合物 **7** 的合成 在 25 mL 双口圆底烧瓶中加入化合物 **6** (2.00 g, 2.96 mmol)、4.8 mL *N,N*-二

甲基甲酰胺和6 mL 1,2-二氯乙烷, 冰浴10 min, 搅拌下逐滴加入三氯氧磷(2.7 mL, 29.6 mmol), 滴毕升温至90 °C, 反应12 h. 待反应完毕, 冷却至室温后, 将反应液倒入100 mL去离子水中, 淬灭反应, 随后用二氯甲烷萃取(50 mL×3), 合并有机相, 用无水MgSO₄干燥, 经浓缩和柱层析分离(石油醚/乙酸乙酯体积比10:1), 得到1.31 g红色晶体状化合物**7**, 收率为60%. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 9.88(s, 2H), 7.76(d, *J*=8.7 Hz, 8H), 7.40(d, *J*=8.6 Hz, 4H), 7.19(dd, *J*=8.8, 7.0 Hz, 8H), 7.10(d, *J*=8.6 Hz, 4H), 1.35(s, 18H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃), δ: 190.6, 152.3, 149.7, 149.6, 142.7, 131.5, 131.0, 130.2, 127.2, 126.7, 126.7, 123.4, 122.2, 122.1, 117.4, 34.8, 31.5.

1.2.5 化合物(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN的合成及结构表征 在50 mL聚合管中加入磁搅拌子、化合物**7**(0.20 g, 0.27 mmol)、(1*R*,2*R*)-(-)-1,2-环己二胺(0.03 g, 0.27 mmol)、30 mL无水乙醇和3滴冰乙酸, 于80 °C反应48 h. 待反应完毕, 冷却至室温, 抽滤, 滤饼用甲醇洗涤3次, 得到0.03 g红色粉末状固体化合物(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN, 收率为12%. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 7.88(s, 2H), 7.31(d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.28(d, *J*=9.8 Hz, 4H), 7.23(d, *J*=8.7 Hz, 4H), 6.99~6.88(m, 12H), 3.22(d, *J*=8.6 Hz, 2H), 2.04(d, *J*=9.0 Hz, 2H), 1.89(s, 4H), 1.50(s, 2H), 1.31(s, 18H); HRMS(C₅₆H₅₅N₆⁺计算值), *m/z*: 811.4483(811.4483)[M+H]⁺.

1.2.6 化合物(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN的合成及结构表征 将磁搅拌子、化合物**7**(0.20 g, 0.27 mmol)、(1*S*,2*S*)-(+)-1,2-环己二胺(0.03 g, 0.27 mmol)、30 mL无水乙醇和3滴冰乙酸加入50 mL聚合管中, 升温至80 °C反应48 h. 待反应结束后, 将反应液冷却至室温, 抽滤, 滤饼用甲醇洗涤, 得到0.03 g红色粉末状化合物(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN, 收率为12%. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 7.88(s, 2H), 7.31(d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.28(d, *J*=9.8 Hz, 4H), 7.23(d, *J*=8.8 Hz, 4H), 6.97~6.90(m, 12H), 3.22(d, *J*=9.6 Hz, 2H), 2.04(d, *J*=8.0 Hz, 2H), 1.89(s, 4H), 1.50(s, 2H), 1.31(s, 18H); HRMS(C₅₆H₅₅N₆⁺计算值), *m/z*: 811.4485(811.4483)[M+H]⁺.

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的合成与结构表征

(1*R*,2*R*)-(-)/(1*S*,2*S*)-(+)-1,2-CHDA分别与化合物**7**在冰乙酸催化下发生脱水缩合反应, 分别获得2种红色手性化合物(1*R*,*R*)-2TPA-2CN和(1*S*,*S*)-2TPA-2CN, 2种化合物均在二氯甲烷及三氯甲烷中有一定溶解性, 但在其它有机溶剂如乙醇、甲醇和乙酸乙酯中微溶. 通过核磁共振波谱对化合物(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN和(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN进行了结构表征. 以(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN为例, 与化合物**7**相比, δ 9.88处的醛基氢消失, δ 7.88处的峰为HC=N信号峰. 由于环己二胺中存在平伏键和直立键, 因此, 位于δ 3.22~1.50的信号最属为环己烷上的烷基氢, δ 1.31处的信号峰归属为叔丁基氢. 核磁共振碳谱和傅里叶变换红外光谱表征结果表明, 该化合物保留了氰基基团(伸缩振动峰位于2210 cm⁻¹处). 所有化合物的核磁共振波谱表征谱图、高分辨质谱和傅里叶变换红外光谱数据见本文支持信息图S1~S9.

2.2 化合物单晶结构解析

为进一步验证化合物的结构及作用方式, 在二氯甲烷/甲醇体系中培养得到化合物(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN和(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN的单晶(CCDC号分别为2463358和2463375), 采用X射线衍射法对其结构进行解析(图1, 详细信息见本文支持信息表S1). 由图1可知, 2个手性化合物中处于对位的4个苯环构成了一个四面体腔, (1*R*,2*R*)-2TPA-2CN分子中对位苯环氢的距离最短分别为0.395和0.429 nm, 而(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN中的为0.430和0.394 nm. 2个分子中均存在大量的分子间氢键, 如(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN中氢键的键长分别为0.309, 0.326和0.299 nm, (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN中的分别为0.309, 0.325和0.299 nm. 此外, 分子间还存在C—H⋯π相互作用, 如(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN中的C—H⋯π键长分别为0.274和0.282 nm, (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN中的分别为0.303和0.293 nm. 以上作用力有力驱动了化合物单晶的形成.

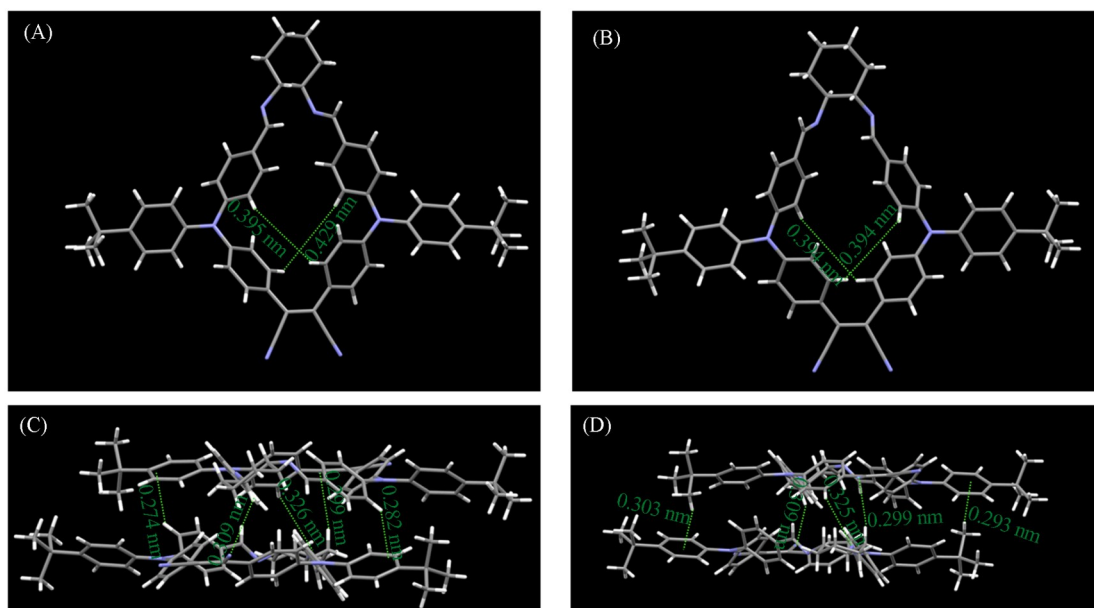


Fig. 1 Crystallographic data of (1*R*,2*R*)-2TPA-2CN(A, C) and (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN(B, D)
(A, B) Top view; (C, D) side view.

2.3 荧光化合物的手性及AIE活性

三苯胺的螺旋桨构型使其衍生物具有AIE潜能,为验证(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN和(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN是否具有该活性,首先测试了2种化合物的紫外吸收光谱,结果如图2(A)所示.可见,2种化合物在CH₂Cl₂溶液中表现出相似的紫外吸收峰,分别在338和457 nm处表现出中等强度的紫外吸收峰,这主要是由于分子发生了 π - π^* 跃迁和分子内电荷转移所致.由圆二色光谱图[图2(B)]可见,探针分子分别在358和440 nm处呈现出明显的手性信号,并且2种构型化合物的手性信号呈现良好的镜像对称关系,说明该分子保留了环己二胺的手性.

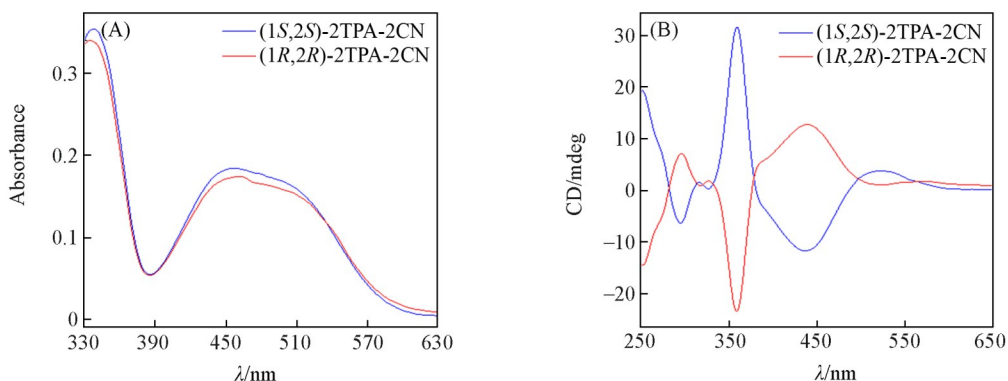


Fig. 2 Absorption spectra(A) and CD spectra(B) of (1*R*,2*R*)-2TPA-2CN and (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN in CH₂Cl₂
(A) $c=10 \mu\text{mol/L}$; (B) $c=5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

以457 nm为激发波长对2种化合物进行了荧光光谱测试,结果示于图3(A)和图3(C).可见,2种构型的化合物在纯CH₂Cl₂溶液中荧光较弱,这可能是由于分子内苯环发生转动,使激发态能量通过非辐射跃迁方式回至基态.在甲醇体积分数达到20%的过程中,发光强度逐渐减弱,这可能是由于发生了扭曲分子内电荷转移所致.而在甲醇体积分数达到80%之前,溶液的发光强度几乎无变化,这可能是因为CH₂Cl₂能够完全溶解化合物,致使溶液中没有聚集体产生.当加甲醇量的体积分数>80%后,2种化合物的荧光强度随甲醇体积分数的增加而逐渐增强,这是由于不良溶剂体积分数增加,(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN和(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN不能很好地溶解于混合溶剂中,分子发生聚集,导致分子内运动受限,使激发态能量只能通过辐射跃迁方式回到基态.为更加直观地判断2种化合物荧光强度随甲醇含量增加的变化趋势,探究了不同甲醇体积分数下,化合物在622 nm处的荧光强度随甲醇体积分数变化

的规律,结果如图3(B)和图3(D)所示.可见,当甲醇含量低于80%时,荧光变化较小;而当甲醇含量超过80%后,荧光强度出现大幅度增加.图3(B)插图为(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN晶体在倒置荧光显微镜下的实物照片,可见该化合物在晶态下具有明亮的红色荧光.此外,测定了荧光探针的荧光量子产率,发现(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN在溶液中的荧光量子产率为6.1%,在聚集态时为27.8%,晶态时为35.2%,以上结果说明,所制备的2种化合物均具有典型的AIE活性.

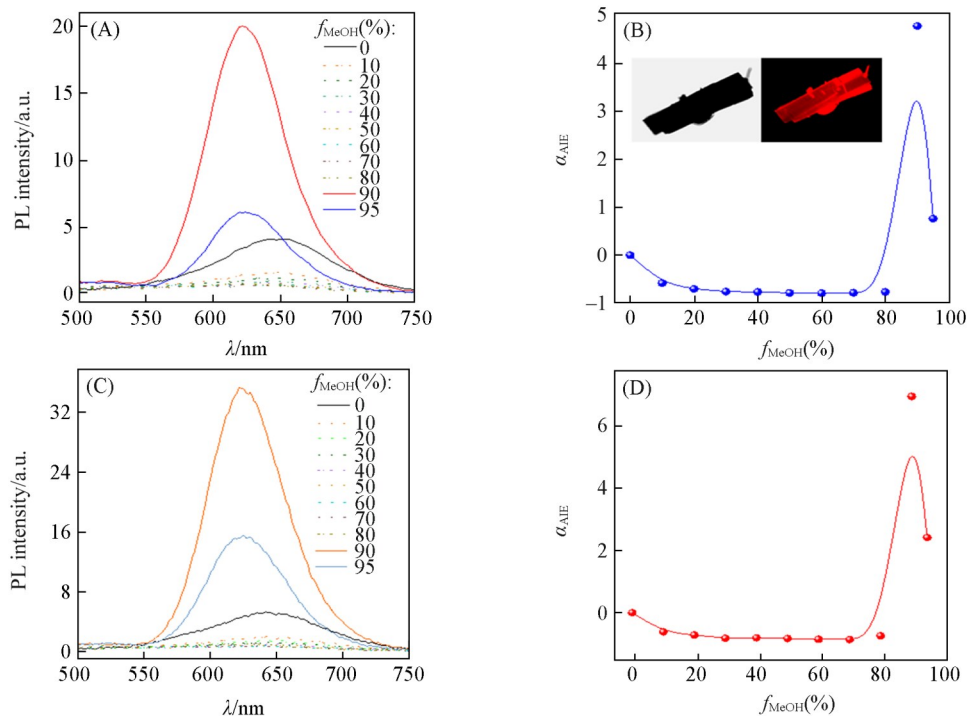


Fig. 3 Fluorescence spectra of compounds(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN and (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN at different MeOH volume fractions(f_{MeOH}) (A, C) and the ratio of their fluorescence intensity(I) at 622 nm to I_0 in pure CH_2Cl_2 (B, D) ($\lambda_{\text{ex}}=457$ nm)

Slit: 20 nm; 20 nm, concentration: 10 $\mu\text{mol/L}$; (B) insert: image of (1*R*,2*R*)-2TPA-2CN on fluorescent inverted microscope.

2.4 探针的手性识别性能

为验证所制备化合物是否具有手性识别功能,以(1*R*,2*R*)-2TPA-2CN为研究对象,将其置于二氯甲烷中,分别加入2种手性分析物后,再逐渐加入甲醇,测定其荧光强度变化.由图4和表1可见,在

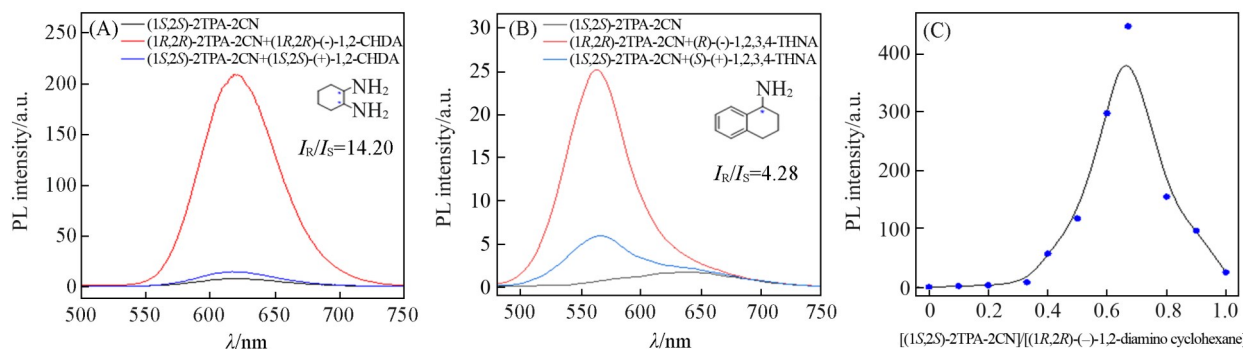
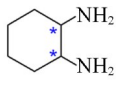
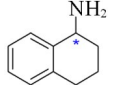


Fig. 4 Fluorescence spectra of compound(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN after adding(1*R*,2*R*)/(1*S*,2*S*)-1,2-diaminocyclohexane(A) and *R/S*-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-2-amine(B), and the Job's plot examined(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN and (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diamino cyclohexane in CH_2Cl_2 and MeOH mixture(C)

(A) $f_{\text{MeOH}}=55.6\%$, $c=8.89\times 10^{-5}$ mol/L; (B) $f_{\text{MeOH}}=37.5\%$, $c=8.93\times 10^{-5}$ mol/L; $\lambda_{\text{ex}}=457$ nm, slit: 20 nm; 20 nm; (C) $f_{\text{MeOH}}=55.6\%$, $[(1*S*,2*S*)-2TPA-2CN]+[(1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diamino cyclohexane]= 1.778×10^{-4} mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=457$ nm, slit: 20 nm; 20 nm.$

Table 1 Enantioselectivity(I_R/I_S) of (1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN resulted from two enantiomers

Entry	Analyte	I_R/I_S	State*	Solvent
1	CHDA 	14.20	Sus/sol	8.89×10^{-5} mol/L in MeOH/DCM (volume ratio 1.25:1)
2	THNA 	4.28	Sol/sol	8.93×10^{-5} mol/L in MeOH/DCM (volume ratio 1:1.67)

*Abbreviations: Sus, suspension; Sol, solution.

探针分子溶液中加入(1*R*, 2*R*)-环己二胺后溶液由澄清液变为悬浊液[图4(A)], 而加入(1*S*, 2*S*)-环己二胺后溶液仍保持澄清, 形成2种络合物的荧光强度比(I_R/I_S)高达14.20, 说明该探针可以在2种对映异构体中选择性识别(1*R*, 2*R*)-环己二胺. 在探针分子溶液中分别加入*R*-四氢萘胺和*S*-四氢萘胺后, 所形成的2个络合物均发生荧光增强, 其中加入*R*-四氢萘胺的探针分子溶液的荧光增强更明显, I_R/I_S 为4.28[图4(B)], 因此, 该探针可以对映选择性识别*R*-四氢萘胺. 此外, 加入四氢萘胺后, 所形成络合物的发光波长均发生蓝移, 这可能是由于四氢萘胺的芳环改变了三苯胺上苯环的扭转角, 进而使其共轭程度发生改变所致. 综上, 该化合物能以荧光点亮的方式实现对环己二胺和四氢萘胺的对映选择性识别. 为探究探针分子对手性分析物的络合物比, 以(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN和(1*R*, 2*R*)-环己二胺为研究对象, 配制不同摩尔比的混合溶液, 测试结果如图4(C)所示. 可见, (1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN能够与(1*R*, 2*R*)-环己二胺以1:2的方式进行络合.

2.5 化合物(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN与CHDA络合物的形貌变化

为研究手性荧光化合物与环己二胺作用前后的形貌变化, 以(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN为例, 将其分别与(1*R*, 2*R*)-CHDA和(1*S*, 2*S*)-CHDA作用, 利用扫描电子显微镜(SEM)收集相关数据. 如图5所示, 在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 体系($f_{\text{MeOH}}=55.6\%$)中, (1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN, (1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN和(1*R*, 2*R*)-CHDA混合物以及(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN和(1*S*, 2*S*)-CHDA混合物均形成了透明带状结构, 这可能是由于(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN具有较强的分子间作用力, 无论加入(1*R*, 2*R*)-CHDA还是(1*S*, 2*S*)-CHDA后均不能使其堆积方式发生较大改变.

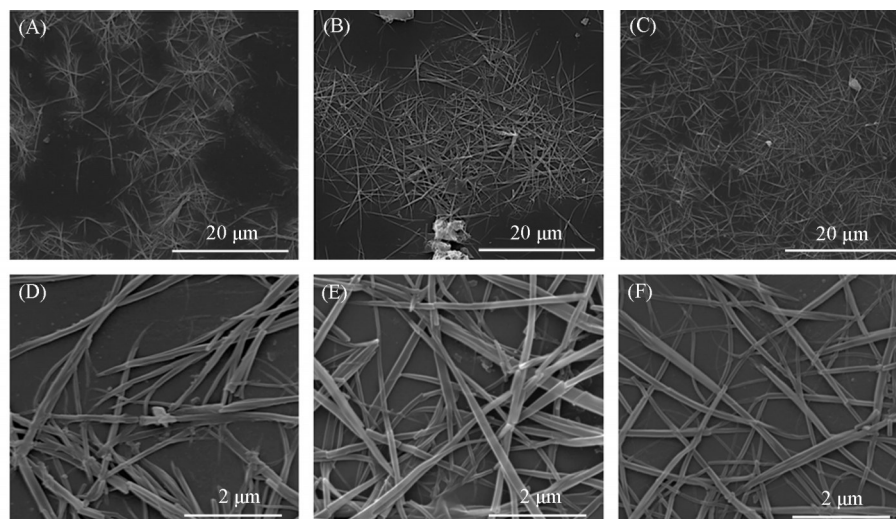


Fig. 5 SEM images of (1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN(A, D), (1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN and (1*R*, 2*R*)-CHDA complex(B, E), and (1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN and (1*S*, 2*S*)-CHDA complex(C, F) in the $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ system($f_{\text{MeOH}}=55.6\%$)

2.6 化合物(1*S*, 2*S*)-2TPA-2CN与CHDA识别作用的机制研究

为探究手性荧光探针识别手性胺的识别机理, 分别测定了探针在氘代氯仿中及其分别与(1*R*, 2*R*)/(1*S*, 2*S*)-环己二胺作用前后的核磁共振氢谱数据. 如图6所示, 探针分子与2种光学纯环己二胺作用后, 探针分子原有的核磁共振氢谱的出峰位置未出现明显变化, 如位于 δ 7.88的亚胺氢、 δ 7.24~7.32和 δ 6.97~6.90处的芳环氢及 δ 3.23处的环己基手性氢. 而新出现峰的位置极其相似, 如位于 δ 8.31,

7.66和7.10处的芳香氢, δ 2.82和2.02处的烷基区峰. 该结果表明, 探针分子与2种分析物作用方式相似. 因此, 推测荧光强度出现明显差异的主要原因可能是探针分子与2种构型的分析物作用后, 所形成的络合物由于空间匹配度的差异, 导致其溶解度不同, 进而使其荧光发生明显差异.

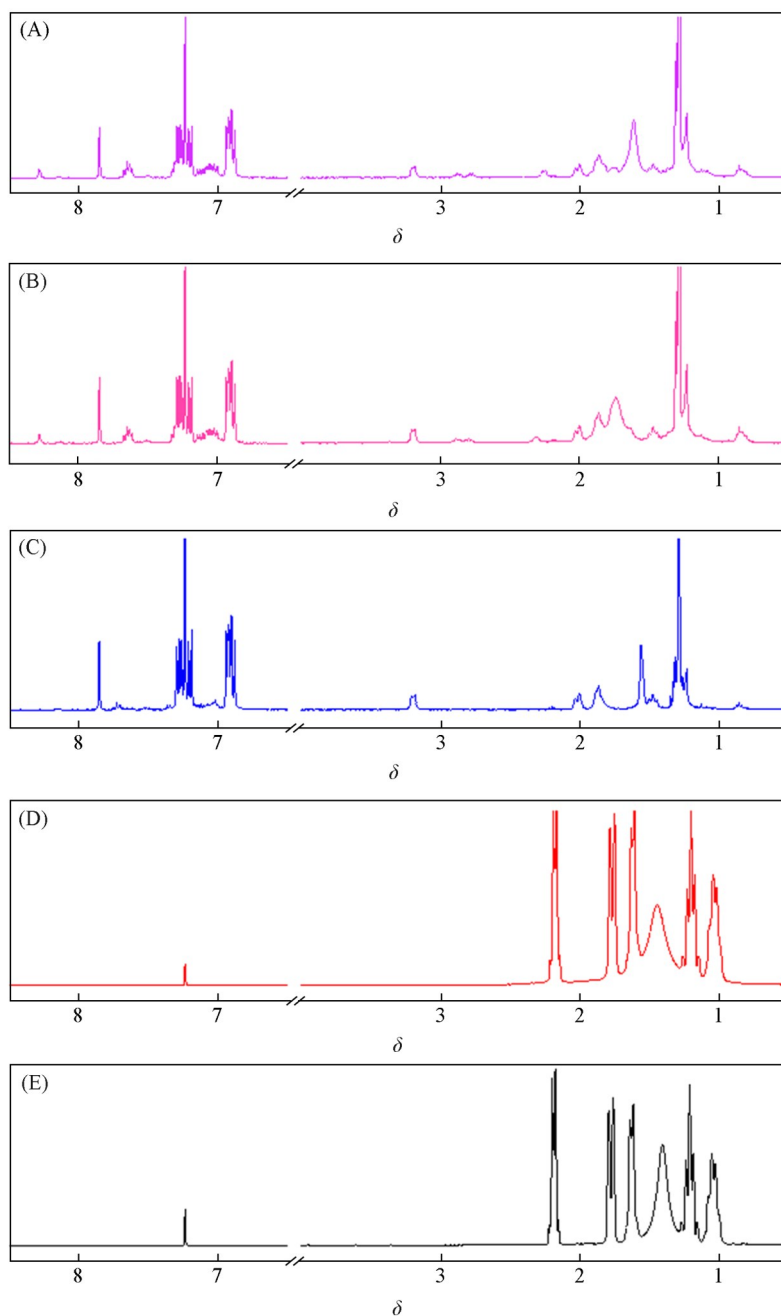


Fig. 6 ^1H NMR spectra of the mixture of (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN and (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-CHDA(A), the mixture of (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN and (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-CHDA(B), (1*S*,2*S*)-2TPA-2CN(C), (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-CHDA(D) and (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-CHDA(E) in CDCl_3

3 结 论

以常见的手性化合物环己二胺、螺旋桨型三苯胺为荧光核, 以二氰基乙烯为吸电子基, 合成了一对红色手性荧光探针. 通过核磁共振波谱和质谱对其结构进行了验证, 利用单晶解析研究了其分子间作用力及堆积方式, 并通过紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和荧光量子产率测定等验证了目标化合物的AIE特性. 随后在二氯甲烷/甲醇混合溶液体系中, 研究了目标分子对手性化合物的选择性识别能力,

结果表明,所制备的手性荧光探针可以实现对2对手性化合物的响应,其中探针分子与(1*R*,2*R*)-环己二胺形成络合物的荧光强度是其与(1*S*,2*S*)-环己二胺形成络合物的14.20倍,探针分子与*R*-四氢萘胺络合产物的荧光强度是其与*S*-四氢萘胺络合产物的4.28倍.本文研究成果不仅丰富了手性AIE型荧光探针的种类,而且延长了手性荧光探针的发光波长,为新型手性荧光探针的构筑提供了一种新的可能.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250258>.

感谢宝鸡文理学院化学与材料工程学院AIE(聚集诱导发光)研究中心和宝鸡市新型聚集诱导发光材料工程技术研究中心的支持.

参 考 文 献

- [1] Hagelschuer A., Padín D., Dasková V., Feringa B. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(22), 18662—18673
- [2] Wang Y. M., Li W., He Z. W., Yin W. C., Chen X. C., Zhang J. X., Li H. R., *ACS Nano*, **2024**, *18*(25), 16166—16183
- [3] Huang Z. Z., Hu Y., Sun J., He Z. Y., Jiang T., Tian H., Ma X., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 7788
- [4] Tan X. P., Wu H. W., Wang D. D., Zhang J., Zhang J. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(2), 2024035(谭晓萍, 吴宏伟, 王丹丹, 张金, 章俊辉. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(2), 20240352)
- [5] Guan W. L., Chen J. F., Liu J., Shi B. B., Yao H., Zhang Y. M., Wei T. B., Lin Q., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *507*, 215717
- [6] Zhang W., Liu M. Q., Luo Y., *Aggregate*, **2025**, *6*(6), e70039
- [7] Zhang Y., Zhang G. W., Xiao X., Li Q., Tao Z., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *514*, 215889
- [8] Chu B. F., Song F. Y., Zou H., *Carbohydr. Polym.*, **2025**, *357*, 123456
- [9] Fu K. F., Lian H. T., Wei X. F., Sun X. Y., Liu B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(4), 706—715(付可飞, 连惠婷, 魏晓峰, 孙向英, 刘斌. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(4), 706—715)
- [10] Fu S. G., Qin G. Z., Dong J. Q., Yuan C., Liu Y., Yuan L. M., Cui Y., *Natl. Sci. Rev.*, **2024**, *11*(10), 256
- [11] Pu L., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*(3), 1687—1716
- [12] Shirbhate M. E., Kwon S., Song A., Kim S., Kim D., Huang H. F., Kim Y., Lee H., Kim S. J., Baik M. H., Yoon J., Kim K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*(11), 4975—4979
- [13] Pu L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(49), 21814—21828
- [14] Liu W., Yao W., Zhou M. M., You Q., Nie Y., Jiang X. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(8), 2668—2672(刘威, 姚伟, 周明明, 游淇, 聂永, 蒋绪川. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(8), 2668—2672)
- [15] Li X. F., Wu F. G., *Biosens. Bioelectron.*, **2025**, *274*, 117130
- [16] Hu Y. X., Xie L., Chen L. D., Sun Z. H., Hu R., Wang Z. M., Tang B. Z., *Aggregate*, **2025**, *6*(10), e70128
- [17] Wu H., Fan X. C., Wang H., Huang F., Xiong X., Shi Y. Z., Wang K., Yu J., Zhang X. H., *Aggregate*, **2023**, *4*(1), e243
- [18] Luo J. D., Xie Z. L., Lam J. W. Y., Cheng L., Chen H. Y., Qiu C. F., Kwok H. S., Zhan X. W., Liu Y. Q., Zhu D. B., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2001**, *18*, 1740—1741
- [19] Li Y. F., Liang J. H., Fu S. W., Huang H. X., Liu S., Wang L., Liu Y., *Aggregate*, **2024**, *5*(6), e613
- [20] Ye W. Q., Lu H., Chen W. J., Li N. J., Zhang Y., Wang L. H., Li J., Zhu Y., Li M. Q., Fan C. H., Jia S. S., Chen J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(8), 20250100(叶伟卿, 谔慧, 陈婉京, 李宁静, 张瑜, 王丽华, 李江, 诸颖, 李明强, 樊春海, 贾思思, 陈静. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(8), 20250100)
- [21] Zheng Y. S., Hu Y. J., *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*(15), 5660—5663
- [22] Xiong J. B., Xie W. Z., Sun J. P., Wang J. H., Zhu Z. H., Feng H. T., Guo D., Zhang H., Zheng Y. S., *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*(9), 3720—3726
- [23] Hu M., Yuan Y. X., Wang W. Z., Li D. M., Zhang H. C., Wu B. X., Liu M. H., Zheng Y. S., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 161
- [24] Hu M., Feng H. T., Yuan Y. X., Zheng Y. S., Tang B. Z., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *416*, 213329
- [25] Chen M. Y., Qi C. X., Yin Y. T., Lv P. P., Xiang S., Tian J. J., Zhao J. F., Feng H. T., Tang B. Z., *Org. Chem. Front.*, **2022**, *9*(19), 5160—5167
- [26] Xiang S., Lv P. P., Guo C. S., Qi C. X., Yang J. C., Tian J. J., Yang D. S., Feng H. T., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2021**, *57*(98), 13321—13324
- [27] Qi C. X., Li Q. Y., Wei K. Y., Zhao W. W., Zhang W. Y., Chen M. M., Zhang X. H., Feng H. T., *Dyes Pigments*, **2025**, *239*, 112781
- [28] Wang X. X., Xiang S., Qi C. X., Chen M. Y., Su X. L., Yang J. C., Tian J. J., Feng H. T., Tang B. Z., *ACS Nano*, **2022**, *16*(5), 8223—8232
- [29] Qi C. X., Wei K. Y., Li Q. Y., Li Y. M., Su X. L., Yang J. C., Tian J. J., Chen P., Feng H. T., Tang B. Z., *Aggregate*, **2023**, *4*(3), e299

(Ed.: L, V, K)