

手性共轭纳米柱自由基的合成与表征

潘元丰, 林建斌*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 手性有机自由基兼具分子手性与开壳层性质, 是研究电子自旋与手性相互作用、实现多功能材料的理想体系。然而, 这类自由基往往稳定性不佳, 易被氧气和其他环境因素猝灭, 且难以分离手性异构体, 因此制备稳定的手性双自由基依然是一个重大的挑战。[方法] 采用化学还原法制备了手性 π 共轭纳米柱自由基阴离子 $A_1^{\cdot-}$ 、 $B_1^{\cdot-}$ 与二价阴离子双自由基 $A_1^{2\cdot-}$ 、 $B_1^{2\cdot-}$, 并通过方波伏安法、紫外-可见-近红外吸收光谱、电子顺磁共振与紫外-可见-近红外圆二色光谱与理论计算对其进行表征。[结果] $A_1^{\cdot-}$ 和 $B_1^{\cdot-}$ 体现出单自由基性质, 而 $A_1^{2\cdot-}$ 和 $B_1^{2\cdot-}$ 呈现开壳层单重态基态双自由基性质, 其单重态-三重态能级差 ($\Delta E_{S,T}$) 为 -1.11 kJ/mol, $A_1^{\cdot-}$ 、 $B_1^{\cdot-}$ 、 $A_1^{2\cdot-}$ 、 $B_1^{2\cdot-}$ 均具有近红外圆二色性。[结论] π 共轭纳米柱可以充分离域未成对电子, 稳定开壳层双自由基。此外, 手性基团能诱导未成对电子自旋极化, 产生近红外圆偏振特征吸收。这项工作为开发兼具高稳定性和低 $\Delta E_{S,T}$ 的手性有机双自由基拓展了新途径。

关键词: 有机自由基; 手性; 萘并二噻吩二酰亚胺; 共轭纳米柱

中图分类号: O626.12

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)05-0775-07

Synthesis and characterization of chiral conjugated nanopillar radicals

PAN Yuanfeng, LIN Jianbin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] Chiral organic radicals, which combine molecular chirality with open-shell-layer properties, are endowed with small highest occupied molecular orbit (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbit (LUMO) energy levels, strong electronic polarizabilities, and suitable electron spin relaxation times, making them ideal systems for studying electron spin-chiral interactions and for developing multifunctional materials. However, most chiral radicals tend to be poorly stabilized, easily quenched, and difficult to separate into chiral isomers. Thus, the preparation of stable chiral radicals remains a major challenge. Herein, chiral π -conjugated nanopillar anions $A_1^{\cdot-}/B_1^{\cdot-}$ and dianions $A_1^{2\cdot-}/B_1^{2\cdot-}$ with naphthodithiophenediimide (NDTI) as the unit were synthesized to construct stable chiral radicals. [Methods] The chiral π -conjugated nanopillar B_1 was subjected to square wave voltammetry test to evaluate its electron gaining ability. Cobaltocene was chosen as the reducing reagent, and the A_1 or B_1 dichloromethane solution was titrated using cobaltocene solution to obtain pure anion $A_1^{\cdot-}/B_1^{\cdot-}$ and dianion $A_1^{2\cdot-}/B_1^{2\cdot-}$ solution by observing the changes in the ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectra after the addition of different equivalents of cobaltocene. $A_1^{\cdot-}/B_1^{\cdot-}$ and $A_1^{2\cdot-}/B_1^{2\cdot-}$ were characterized using electron paramagnetic resonance (EPR) and UV-Vis-NIR circular dichroism spectroscopy, and the electron spin densities of both were calculated at the B3LYP-D3/6-31+G(d) level. [Results] Square-wave voltammetry tests showed that the B_1 molecule exhibited a low reduction potential, with the first and second reduction potentials at -0.09 and -0.20 V, respectively, reflecting the strong electron deficiency property of B_1 , which is favorable for redox reaction with cobaltocene. The UV-VIS-NIR absorption spectra showed that both $B_1^{\cdot-}$ and $B_1^{2\cdot-}$ embodied the near-infrared absorption property, in which the absorption spectrum of $B_1^{2\cdot-}$ produced a characteristic two-photon absorption peak of the open-shell singlet ground

收稿日期: 2024-04-19 录用日期: 2024-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(22071208, 22271239)

*通信作者: jb.lin@xmu.edu.cn

引文格式: 潘元丰, 林建斌. 手性共轭纳米柱自由基的合成与表征[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(5): 775-781.

Citation: PAN Y F, LIN J B. Synthesis and characterization of chiral conjugated nanopillar radicals[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(5): 775-781. (in Chinese)



state. Variable-temperature(VT) EPR spectrum confirmed that $B_4^{2-\cdot}$ was an open-shell singlet ground state diradical with a singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}) of -1.11 kJ/mol. In addition, UV-Vis-NIR circular dichroism spectra combined with spin density maps revealed the near-infrared circular dichroism of $A_4^{-\cdot}/B_4^{-\cdot}$ and $A_4^{2-\cdot}/B_4^{2-\cdot}$, which could be attributed to the interaction of unpaired electrons with chirality. The large steric hindrance effect led to the inability of the NDTI units to rotate freely, which enhanced the π -electron delocalization between structural units. The unpaired electrons were predominantly distributed on the π -conjugated nanopillar backbone, surrounded by chiral thiophene groups. The chiral-induced effect led to spin polarization of the unpaired electrons. When it received the right energy, the system could produce locally excited polarized electrons, and the difference in the absorption of left and right circularly polarized light by these excited polarized electrons finally produced the near-infrared circular dichroism signal. **[Conclusion]** In this study, chiral radical $A_4^{-\cdot}/B_4^{-\cdot}$ and diradical $A_4^{2-\cdot}/B_4^{2-\cdot}$ were synthesized by chemical reduction, demonstrating that π -conjugated nanopillar could sufficiently delocalize unpaired electrons to stabilize open-shell layer radical or diradical. $A_4^{2-\cdot}$ and $B_4^{2-\cdot}$ showed potential applications in the field of organic semiconductors due to its extremely low ΔE_{ST} and unique nanopillar structure. In addition, changing the interaction of the unpaired electrons and chiral groups could modulate the resulting chiral-induced effect, leading to the near-infrared circularly polarized characteristic absorption of radical or biradical. This work presents a new method for the development of chiral organic biradicals that combine high stability with a low ΔE_{ST} .

Keywords: organic radical; chirality; naphthodithiophenediimide; conjugated nanopillar

有机双自由基因具有特殊的开壳层单重态或三重态电子排布,使其拥有较小的最高占据分子轨道(HOMO)能级与最低未占据分子轨道(LUMO)能级、强电子极化率和合适的电子自旋弛豫时间.近年来,由于其化学结构与性能之间关系认识的加深,人们已经在一些重要领域中成功地合成了一系列手性双自由基化合物,它们在有机自旋电子学^[1-2]、有机场效应晶体管^[3-4]和有机磁电阻^[5-6]等多个领域展现出显著的研究潜力.近期研究表明,结合双自由基特性与手性 π 共轭系统,能赋予材料独特的自旋电子属性,例如对近红外圆偏振光的吸收^[7-9],圆偏振发光^[10-11]和可能的自旋过滤性质^[12-13].由于螺烯的强烈旋光性,大量关于具备轴向手性螺烯的研究已经展开^[14-18].但在线性 π 共轭体系中,末端效应的局限性导致电子主要分布在低聚物的中心,限制了螺烯在自由基及双自由基研究领域的应用^[19].因此,发展新型的手性自由基或双自由基显得尤为关键且富有挑战性.

π 共轭纳米大环是一类芳香环(衍生物)首尾相接形成的闭合共轭封闭大环体系,电子自旋和电荷在 π 共轭纳米大环上完全离域.此类分子或离子通常具有全局芳香性或反芳香性,有利于双自由基结构的稳定^[19-21].此外,其结构的弯曲还有助于光谱吸收的红移和还原电势的正移^[22].更为关键的是,通过在 π 共轭纳米大环的结构单元上引入大体积基团,可以增加结构单元的空间位阻,抑制分子内部结构单元的自由转动,从而赋予大环分子固有手性^[23].这为基于 π 共轭纳米大环的新型手性自由基或双自由基的探索奠定了基础.

萘并二噻吩二酰亚胺(NDTI)是一种具有特异光电性质的材料分子,它拥有缺电性与结构平面刚性,

一个 NDTI 分子能够得到两个电子,还可以通过扩大稠环结构和调整酰亚胺氮原子端的修饰来调控其性质^[24-25],这使得 NDTI 成为构建有机双自由基的理想选择.2021年,本课题组^[26]合成了以 NDTI 为结构单元的手性纳米柱[4]C-NDTI.基于 NDTI 单元的得电子性质与可供电子离域的大 π 弯曲体系,本研究构建了手性 π 共轭纳米柱[4]C-NDTI的手性异构体 A_4 、 B_4 的阴离子自由基 $A_4^{-\cdot}$ 、 $B_4^{-\cdot}$ 与二价阴离子双自由基 $A_4^{2-\cdot}$ 、 $B_4^{2-\cdot}$ (图1),利用方波伏安法(SWV)、紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)吸收光谱、电子顺磁共振(EPR)与 UV-Vis-NIR 圆二色(CD)光谱进行表征.

1 实验部分

1.1 试剂

A_4 和 B_4 由本课题组前期合成^[26],四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆,纯度98%)购自安耐吉(上海)医药化学有限公司,二茂钴(纯度95%)购自上海麦克林生化科技有限公司,二氯甲烷(含分子筛, $\varphi(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.005\%$)购自上海迈瑞尔化学技术有限公司, N_2 (纯度99.99%)购自林德气体(厦门)有限公司.

1.2 仪器

使用 Biologic SP-300 工作站和 EC-lab 测试软件进行 SWV 测试,采用的电化学池为中国高仕睿联生产的 C013-2 型薄层光谱测试电化学池. SWV 实验在 0.1 mol/L TBAPF₆的 CH_2Cl_2 溶液中进行,气氛为氮气气氛,工作电极为铂网,对电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl 电极. SWV 测试脉冲高度为 25 mV,脉冲宽度为 250 ms,阶跃高度为 10 mV,扫描速率为 20 mV/s.

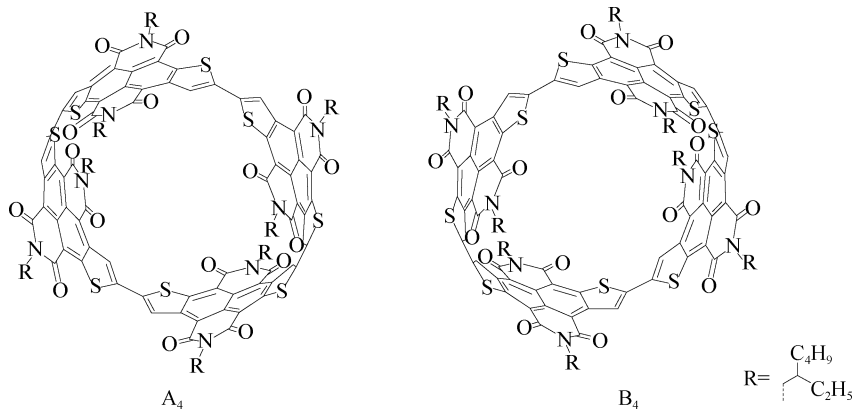


图 1 手性异构体 A₄ 和 B₄ 的结构

Fig. 1 Structures of the chiral isomers A₄ and B₄

采用 Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计测定 UV-Vis-NIR 吸收光谱. 采用 Bruker EMXplus-9. 5/12 型 EPR 波谱仪进行 EPR 测试, 测试数据归一化后通过简化的 Bleaney-Bowers 方程对 IT 与 T 进行拟合.

$$IT = \frac{2\rho N_A g^2 \beta^2}{k_B} \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B T)},$$

$$\Delta E_{S-T} = 2J.$$

其中: I 为 EPR 信号的积分强度; T 为热力学温度; N_A 为阿伏伽德罗常数; IT 为 I 和 T 的乘积; g 为无量纲参数, 为反映磁性粒子的电子自旋运动和轨道运动间相互作用的特征参数; β 为玻尔磁子; k_B 为玻尔兹曼常数; ρ 为顺磁纯度; J 与基态到第一激发态的激发能有关; ΔE_{S-T} 为单重态-三重态能级差. 采用 JASCO J-1700 型 CD 分光光谱仪进行 UV-Vis-NIR CD 光谱分析.

1.3 B₄^{•-}、B₄^{2•-} 以及对映异构体的合成

称取 0.036 mg B₄ (0.015 μmol) 置于 5 mL 样品瓶中, 氮气气氛下加入 3 mL 超干 CH₂Cl₂, 超声 2 min, 得到 5 μmol/L 的 B₄ 溶液. 称取 2.84 mg 二茂钴于 10 mL 样品瓶中, 加入 6 mL 超干 CH₂Cl₂ 配制得到 2.5 mmol/L 的二茂钴溶液. 使用微量进样器往 B₄ 溶液中加入 6 μL 二茂钴溶液, 振荡后静置 2 min, 得到 B₄^{•-} 自由基溶液. 另取一份 3 mL 5 μmol/L B₄ 溶液, 使用微量进样器往 B₄ 溶液中加入 12 μL 二茂钴溶液, 振荡后静置 2 min, 可得 B₄^{2•-} 双自由基溶液.

A₄^{•-} 与 A₄^{2•-} 的合成步骤与 B₄^{•-}、B₄^{2•-} 一致, 在此不再进行说明.

2 结果与讨论

2.1 B₄ 的电化学性质

为揭示对映异构体 A₄、B₄ 的电子结构和氧化还原

性质, 探索 A₄、B₄ 还原为开壳层双自由基的可能性, 对其进行电化学测试. 纳米柱 B₄ 中的每个 NDI 单元都能接受多达 2 个电子. B₄ 的 SWV 曲线如图 2 所示, B₄ 表现出 6 个还原峰: 第一、第二、第四与第五还原峰的出峰面积基本相当; 而第三与第六还原峰的出峰面积明显更大, 是第一还原峰的 2 倍. 这一结果表明 B₄ 通常会经历 4 个单电子和 2 个双电子的还原过程, 理论可容纳 8 个电子. B₄ 的第一和第二还原峰分别位于 -0.09 V 与 -0.20 V, 对应 B₄ 变为阴离子自由基 B₄^{•-} 以及 B₄^{•-} 得电子为二价阴离子双自由基 B₄^{2•-} 的还原过程. 较低的还原电势证明 B₄ 优异的缺电性和纳米柱骨架上 π 电子的离域, 有利于化学还原后纳米柱结构的稳定. 基于柔性构象多层萘酰二亚胺 (NDI) 的还原过程^[27], 推测第一还原过程发生在其中一个 NDI 单元上. 为了降低未成对电子之间的静电排斥力, 第二个还原过程将发生在对位的 NDI 单元上, B₄ 的 NDI 单元之间可能存在强大的电子通讯作用^[28]. A₄ 的 SWV 测试结果与 B₄ 类似, 不再进行说明.

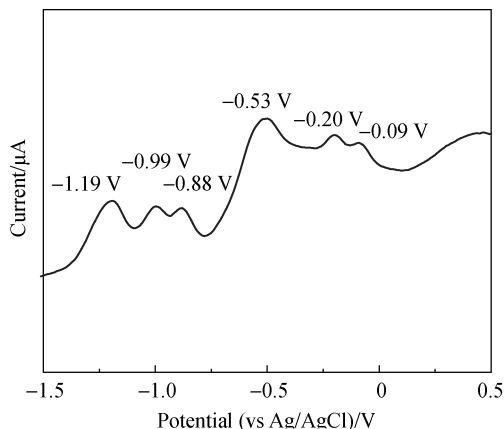


图 2 B₄ 的 SWV 曲线

Fig. 2 SWV curve of B₄

2.2 B₄得电子后的吸收光谱

使用二茂钴作为还原剂,在氮气下尝试将 B₄还原为二价阴离子.中性分子 B₄、阴离子自由基 B₄^{•-}与二价阴离子双自由基 B₄^{2•-}的 UV-Vis-NIR 吸收光谱如图 3 所示,其中 2 250 nm 后密集尖峰为扣除基线后 CH₂Cl₂溶剂峰的残余. B₄的吸收光谱覆盖了可见光区,摩尔吸光系数(ε)最高可达 1.9 × 10⁵ L/(mol · cm). B₄分子中 π 电子的高度离域不仅产生了多种能级,还降低了电子由基态跃迁到受激发态所需的能量,导致 B₄拥有多个近红外吸收峰,但由于偶极禁阻跃迁, B₄在近红外区域吸收强度较低.

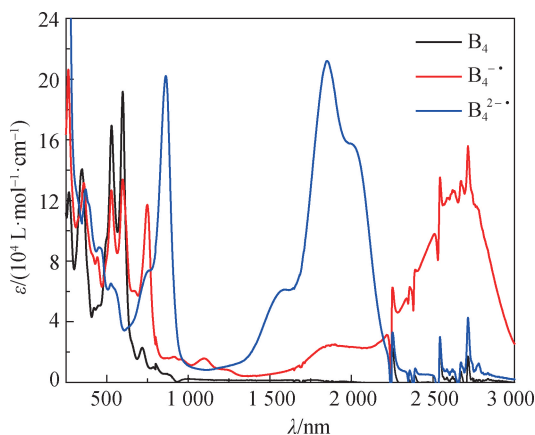


图 3 CH₂Cl₂ 中 B₄、B₄^{•-}、B₄^{2•-} 的 UV-Vis-NIR 吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis-NIR absorption spectra of B₄, B₄^{•-}, B₄^{2•-} in CH₂Cl₂

在 CH₂Cl₂ 溶液中加入与 B₄ 相同物质的量的二茂钴,中性分子 B₄在可见光区域的特征吸收峰减弱并分裂,生成 750 nm 的尖峰,并在近红外区出现了两个横跨 1 500~3 000 nm 吸收范围的宽峰,最大吸收波长为 2 680 nm.考虑到二茂钴易氧化成稳定的二茂钴阳离子,推断此时 B₄分子接受了一个电子,并转化为阴离子自由基 B₄^{•-}.

将 B₄^{•-} 进一步滴定为 B₄^{2•-},其在可见光区的吸收峰不再呈现精细裂分,而在近红外区 1 300~2 650 nm 内显示 3 个宽吸收峰.值得注意的是,在 1 860 nm 吸收峰右侧 2 010 nm 处可观察到一个肩峰,此为双光子吸收峰,是稠环芳烃开壳层单重态基态双自由基的特征信号^[29],表明 B₄^{2•-} 有望具备开壳层双自由基特性. A₄ 具有与 B₄ 相同的吸收光谱,不再进行说明.

2.3 B₄^{•-} 与 B₄^{2•-} 的开壳层性质

为了探索 B₄^{•-} 与 B₄^{2•-} 的开壳层性质,选择在低温条件下对样品的 CH₂Cl₂ 溶液进行冷冻,制成固体,以便

开展 EPR 实验.如图 4 所示,阴离子自由基 B₄^{•-} 显现出无超精细裂分的尖锐 EPR 信号,其 g 值为 2.001 7,拟合得到的各向异性 g 因子也均为 2.001 7,非常接近自由电子的理论 g 值 2.002 3,反映出 B₄^{•-} 的单自由基特性.这一结果说明 B₄^{•-} 体系内未成对电子主要受到自旋角动量的影响,轨道角动量几乎猝灭,体现了未成对电子在 π 共轭纳米柱骨架上的高度离域^[30].常温下 B₄^{•-} 的 EPR 信号也是如此,不再进行赘述.与阴离子自由基 B₄^{•-} 相比,二价阴离子双自由基 B₄^{2•-} 的 EPR 信号峰发生了明显的展宽,其 g 值为 2.004 1,出现显著偏移,表明 B₄^{2•-} 中未配对电子的自旋离域受到限制,离子内的两个未成对电子之间存在一定的相互作用.此外,并未在 B₄^{2•-} 的 EPR 谱图半场禁止跃迁处发现信号,可归因于当两个电子自旋的距离较大时,未成对电子之间的相互作用较弱^[31].

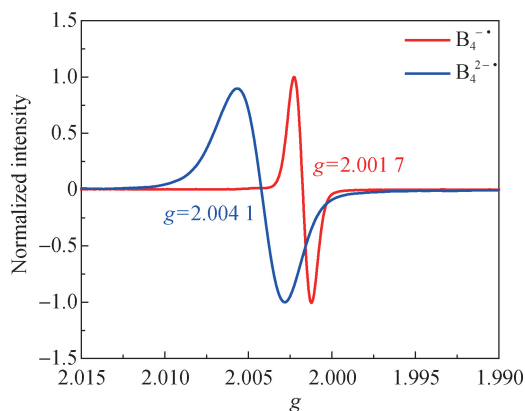


图 4 冷冻 CH₂Cl₂ 中 B₄^{•-} 和 B₄^{2•-} 的 EPR 谱图(100 K)
Fig. 4 EPR spectra of B₄^{•-} and B₄^{2•-} in frozen CH₂Cl₂ (100 K)

为了排除 B₄^{2•-} 为开壳层三重态基态双自由基的可能,对 B₄^{2•-} 进行变温 EPR 测试,结果如图 5 所示. B₄^{2•-} 的 EPR 信号强度随着温度的增加而逐步减弱[图 5(a)].从 Bleaney-Bowers 等式拟合的 IT-T 曲线可以观察到,IT 值随温度的升高而增加,但增加速度逐渐减慢[图 5(b)].这一发展趋势表明,在环境温度的作用下,开壳层单重态基态的双自由基会被热激发转变为三重态,进一步证明了二价阴离子 B₄^{2•-} 实际为开壳层单重态基态的双自由基. B₄^{2•-} 的 ΔE_{S,T} 为 -1.11 kJ/mol.在 B3LYP-D3/6-31+G(d) 水平下计算得到的理论 ΔE_{S,T} 为 -7.53 kJ/mol,也证明了 B₄^{2•-} 为开壳层单重态基态.极低的 ΔE_{S,T} 和独特的柱形结构使得该离子在有机半导体领域具有潜在应用.

A₄^{•-}、A₄^{2•-} 的开壳层性质应与对映异构体 B₄^{•-}、B₄^{2•-} 一致,不再进行说明.

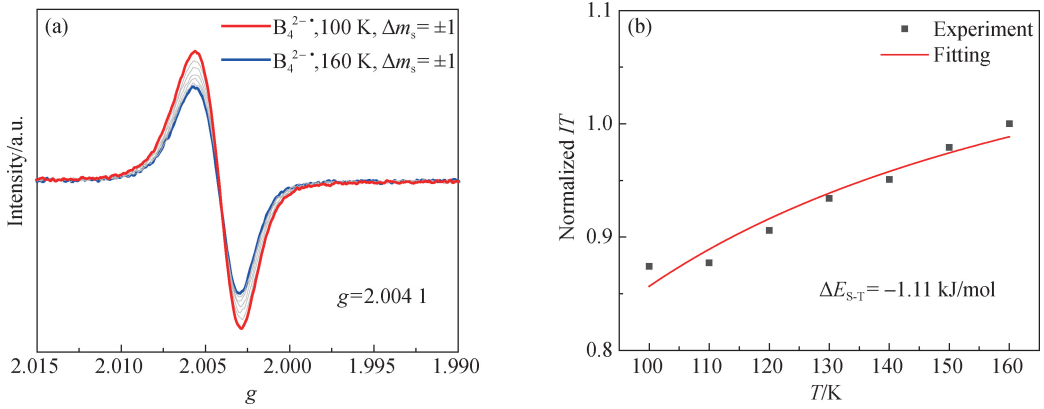


图 5 冷冻 CH_2Cl_2 下 B_4^{2-} 的变温 EPR 谱图(a)和 Bleaney-Bowers 等式拟合的 $IT-T$ 曲线(b)

Fig. 5 Variable temperature EPR spectra (a) and fitted $IT-T$ curve by using Bleaney-Bowers equation (b) of B_4^{2-} in frozen CH_2Cl_2

2.4 B_4 、 $\text{B}_4^{\cdot-}$ 、 B_4^{2-} 及对映异构体的 CD 性质

继续对中性分子 A_4 与 B_4 、阴离子自由基 $\text{A}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{B}_4^{\cdot-}$ 、二价阴离子双自由基 A_4^{2-} 与 B_4^{2-} 进行 UV-Vis-NIR CD 光谱测试. 如图 6 所示, A_4 与 B_4 出现强 CD 信号, 二者出峰不仅覆盖了可见光区, 还在 650~850 nm 近红外区展现多个较强的 CD 峰, 最大不对称因子 (g_{abs}) 为 0.056, 这一现象与其 NDTI 纳米柱的刚性结构相关, 弯曲的 π 离域体系会产生磁跃迁偶极矩 (m), 它与电跃迁偶极矩 (μ) 以 0° 或 180° 的角度 (θ) 平

行排列, 这种排列方式会导致明显的不对称性^[32]. 阴离子自由基 $\text{A}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{B}_4^{\cdot-}$ 的 CD 信号相对于中性分子整体减弱, 在近红外区 800~1 300 nm 范围显示出 3 个较强的 CD 信号, 而在更长波 1 300~2 000 nm 范围内观察到一个弱宽峰. 于 1 247 nm 处出现最大不对称因子 g_{abs} , 为 0.036, 较中性分子有轻微地下降. 二价阴离子双自由基 A_4^{2-} 与 B_4^{2-} 在近红外区 1 250~2 500 nm 范围存在一个较弱的宽 CD 信号, 表明该双自由基具有出色的近红外圆偏振吸收性质.

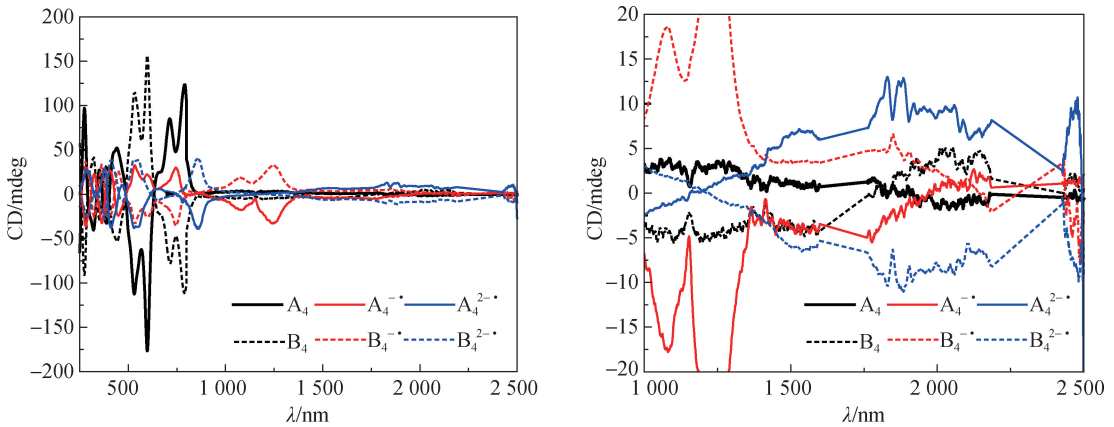


图 6 CH_2Cl_2 中 A_4 、 $\text{A}_4^{\cdot-}$ 、 A_4^{2-} 、 B_4 、 $\text{B}_4^{\cdot-}$ 、 B_4^{2-} 的 UV-Vis-NIR CD 谱图

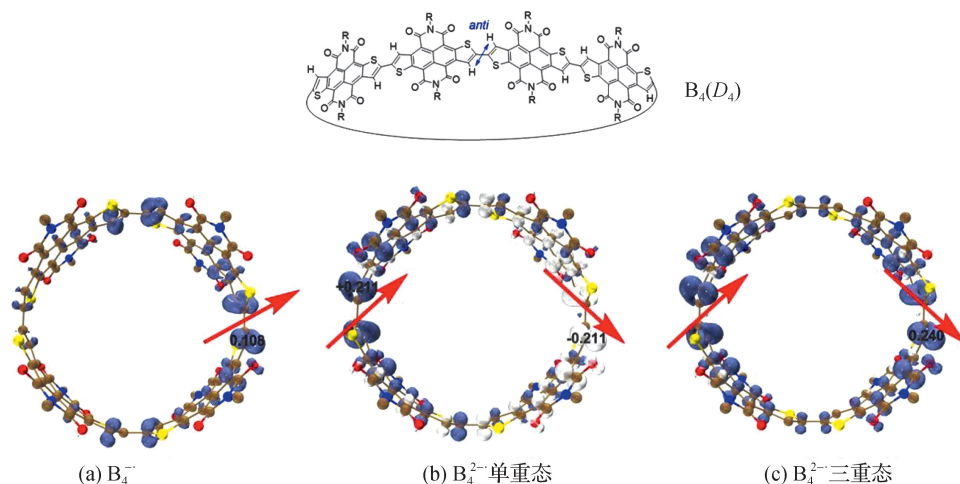
Fig. 6 UV-Vis-NIR CD spectra of A_4 、 $\text{A}_4^{\cdot-}$ 、 A_4^{2-} 、 B_4 、 $\text{B}_4^{\cdot-}$ 、 B_4^{2-} in CH_2Cl_2

为研究手性自由基与手性双自由基近红外 CD 性质的来源, 在 B3LYP-D3/6-31+G(d) 水平下对 $\text{B}_4^{\cdot-}$ 与 B_4^{2-} 进行电子自旋密度的计算. 如图 7 所示, NDTI 单元由于较大的空间位阻而无法自由转动, 增强了结构单元之间的 π 体系离域, 使得未成对电子主要分布在 π 共轭纳米柱骨架上. 这些未成对电子被周围的手性噻吩基团包围, 手性诱导效应导致未成对电子自旋极化, 由于未成对电子极易被激发, 体系得到

合适的能量时即可产生局部激发的极化电子, 产生近红外吸收. 不仅如此, 这些激发极化电子对左右圆偏振光的吸收差异最终导致近红外 CD 信号的产生^[33].

3 结 论

本研究通过化学还原制备了手性阴离子自由基 $\text{A}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{B}_4^{\cdot-}$ 与二价阴离子双自由基 A_4^{2-} 、 B_4^{2-} . 研



蓝色/白色团块为相反的自旋密度分布,棕色、蓝色、红色、黄色圆球分别表示 C、N、O、S 原子,图中省略了 H 原子。未成对电子用红色箭头表示。

图 7 B3LYP-D3/6-31+G(d)水平下的 $B_4^{\cdot-}$ (a)、 $B_4^{2\cdot-}$ 单重态(b)和 $B_4^{2\cdot-}$ 三重态(c)的自旋密度

Fig. 7 Spin density for $B_4^{\cdot-}$ (a), $B_4^{2\cdot-}$ singlet state (b) and $B_4^{2\cdot-}$ triplet state (c) at the B3LYP-D3/6-31+G(d) level

究结果显示,由于未成对电子在 π 共轭纳米大环内的高度离域, $A_4^{\cdot-}$ 、 $B_4^{\cdot-}$ 为单自由基, $A_4^{2\cdot-}$ 、 $B_4^{2\cdot-}$ 表现出弱自旋-自旋相互作用引起的热激发三重态,为开壳层单重态基态双自由基, ΔE_{S-T} 为 -1.11 kJ/mol. 近红外圆偏振光的特征吸收揭示手性单元与未配对电子自旋之间存在相互作用,可产生近红外 CD 信号. 本研究为设计与合成兼具高稳定性和低 ΔE_{S-T} 的手性有机双自由基开拓了新方向. 综合文献与本课题前期的实验积累,可以期望 A_4/B_4 包结更多种类的客体分子,如 C_{70} 、环对苯撑(CPP)乃至其他手性 π 共轭纳米大环,更加自由地调控双自由基的开壳层性质与手性,提高超分子主客体双自由基合成策略的兼容性和普适性。

参考文献:

- [1] YE L, JIANG S W, HU J L, et al. Induction of metabolic reprogramming in kidney by singlet diradical nanoparticles[J]. *Adv Mater.*, 2023, 35(36): 2301338.
- [2] OLIVIER Y, SANCHO-GARCÍA J C. Design strategies for diradical boron/nitrogen doped carbon-based materials [J]. *Angew Chem Int Ed.*, 2023, 62(38): e202305501.
- [3] ZONG C Y, ZHU X T, XU Z Q, et al. Isomeric dibenzoheptazethrenes for air-stable organic field-effect transistors [J]. *Angew Chem Int Ed.*, 2021, 60(29): 16230-16236.
- [4] LIN Z H, CHEN L, XU Q, et al. Tuning biradical character to enable high and balanced ambipolar charge transport in a quinoidal π -system [J]. *Org Lett.*, 2020, 22(7): 2553-2558.

- [5] WANG C, HAO H, TAJIMA K. Essential role of triplet diradical character for large magnetoresistance in quinoidal organic semiconductor with high electron mobility [J]. *Adv Sci.*, 2022, 9(16): 2201045.
- [6] CUI H Y, HU Z B, CHEN C, et al. A high-spin diradical dianion and its bridged chemically switchable single-molecule magnet [J]. *Chem Sci.*, 2021, 12(29): 9998-10004.
- [7] WU H, HANAYAMA H, COEHLO M, et al. Stable π -extended thio[7] helicene-based diradical with predominant through-space spin-spin coupling [J]. *J Am Chem Soc.*, 2024, 146(11): 7480-7486.
- [8] RAVAT P, ŠOLOMEK T, HÄUSSINGER D, et al. Dimethylcethrene: a chiroptical diradicaloid photoswitch [J]. *J Am Chem Soc.*, 2018, 140(34): 10839-10847.
- [9] SHU C, ZHANG H, OLANKITWANIT A, et al. High-spin diradical dication of chiral π -conjugated double helical molecule [J]. *J Am Chem Soc.*, 2019, 141(43): 17287-17294.
- [10] CHEN J F, TIAN G Q, LIU K L, et al. Pillar[5] arene-based neutral radicals with doublet red emissions and stable chiroptical properties [J]. *Org Lett.*, 2022, 24(10): 1935-1940.
- [11] MAYORGA-BURREZO P, JIMÉNEZ V G, BLASI D, et al. An enantiopure propeller-like trityl-brominated radical; bringing together a high racemization barrier and an efficient circularly polarized luminescent magnetic emitter [J]. *Chem: Eur J.*, 2020, 26(17): 3776-3781.
- [12] SARKAR S, KUMAR A, CHO D. Spin-polarized electrical transport properties of organic radicals in presence of zigzag-graphene nanoribbon leads [J]. *J Chem Phys.*

- 2024,160(4):044703.
- [13] DHBAIBI K, FAVEREAU L, CRASSOUS J. Enantio-enriched helicenes and helicenoids containing main-group elements (B, Si, N, P) [J]. *Chem Rev*, 2019, 119 (14): 8846-8953.
- [14] GUO H X, LOVELL J B, SHU C, et al. Chiral π -conjugated double helical aminyl diradical with the triplet ground state [J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(13): 9422-9433.
- [15] UEDA A, WASA H, SUZUKI S, et al. Chiral stable phenalenyl radical: synthesis, electronic-spin structure, and optical properties of [4] helicene-structured diazaphenalenyl [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(27): 6691-6695.
- [16] KATO K, FURUKAWA K, MORI T, et al. Porphyrin-based air-stable helical radicals [J]. *Chem: Eur J*, 2018, 24(3): 572-575.
- [17] KASEMTHAVEECHOK S, ABELLA L, JEAN M, et al. Axially and helically chiral cationic radical bicarbazoles; SOMO-HOMO level inversion and chirality impact on the stability of mono- and diradical cations [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(48): 20409-20418.
- [18] KASEMTHAVEECHOK S, ABELLA L, JEAN M, et al. Carbazole isomerism in helical radical cations; spin delocalization and SOMO-HOMO level inversion in the diradical state [J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144 (16): 7253-7263.
- [19] KAYAHARA E, KOUYAMA T, KATO T, et al. Synthesis and characterization of [*n*] CPP (*n* = 5, 6, 8, 10, and 12) radical cation and dications; size-dependent absorption, spin, and charge delocalization [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(1): 338-344.
- [20] LI Z T, HOU X D, HAN Y, et al. [8] Cyclo-*para*-phenylmethine as a super-cyclooctatetraene; dynamic behavior, global aromaticity, and open-shell diradical character in the neutral and dicationic states [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(43): e202210697.
- [21] GU X, GOPALAKRISHNA T Y, PHAN H, et al. A three-dimensionally π -conjugated diradical molecular cage [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(48): 15383-15387.
- [22] LIU T F, YANG J J, GEYER F, et al. Stringing the perylene diimide bow [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59 (34): 14303-14307.
- [23] KOGASHI K, MATSUNO T, SATO S, et al. Narrowing segments of helical carbon nanotubes with curved aromatic panels [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58 (22): 7385-7389.
- [24] NAKANO M, SAWAMOTO M, YUKI M, et al. N, N'-unsubstituted naphthodithiophene diimide: synthesis and derivatization via N-alkylation and -arylation [J]. *Org Lett*, 2016, 18(15): 3770-3773.
- [25] YANG J, AN N, SUN S, et al. The effect of alkyl chain branching positions on the electron mobility and photovoltaic performance of naphthodithiophene diimide (NDTD)-based polymers [J]. *Sci China Chem*, 2019, 62(12): 1649-1655.
- [26] ZHANG L, ZHANG G L, QU H, et al. Naphthodithiophene diimide based chiral π -conjugated nanopillar molecules [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(46): 24543-24548.
- [27] KESHRI S K, ISHIZUKA T, KOJIMA T, et al. Long-range order in supramolecular π assemblies in discrete multidecker naphthalenediimides [J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(8): 3238-3244.
- [28] WU Y L, FRASCONI M, GARDNER D M, et al. Electron delocalization in a rigid cofacial naphthalene-1,8,4,5-bis(dicarboximide) dimer [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(36): 9476-9481.
- [29] GOPALAKRISHNA T Y, ZENG W D, LU X F, et al. From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids [J]. *Chem Commun*, 2018, 54(18): 2186-2199.
- [30] SCHUSTER N J, PALEY D W, JOCKUSCH S, et al. Electron delocalization in perylene diimide helicenes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 128(43): 13717-13721.
- [31] MONDAL K C, ROY S, ROESKY H W. Silicon based radicals, radical ions, diradicals and diradicaloids [J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(4): 1080-1111.
- [32] FUKUNAGA T M, SAWABE C, MATSUNO T, et al. Manipulations of chiroptical properties in belt-persistent cycloarylenes via desymmetrization with heteroatom doping [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60 (35): 19097-19101.
- [33] TUO D H, AO Y F, WANG Q Q, et al. Chiral benzene triimide (BTD) radical anions for probing the interplay of unpaired electron spin and chirality [J]. *Chem: Eur J*, 2024, 30(4): e202302954.

(责任编辑:曾礼娜)