

基于松香 D-A 骨架 TICT-AIE 协同效应的双通道 发射调控及性能研究

赵兰兰, 邱贝贝, 李念书, 何心语, 梅群波*

(南京邮电大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210046)

摘要: 本研究以脱氢松香酸为刚性骨架, 通过引入三苯胺给体单元与萘酰亚胺受体单元, 成功构筑了兼具 TICT 与 AIE 特性的新型发光衍生物 A-TPA-N, 依托混合溶剂荧光测试系统解析其发光机制, 重点探究了差异化激发波长下的双通道发射行为, 以及溶剂极性、聚集效应对 LE 态与 ICT 态发光的调控规律。此外, 天然手性骨架成功诱导了圆偏振发光。本文为开发高性能天然生物手性发光材料提供了新策略, 并且这类材料在显示和生物成像等领域具有潜在的应用价值。

关键词: 双通道发射; 扭曲的分子内电荷转移; 聚集诱导发光; 松香

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260098

CSTR: 32170.14.CJL.20260098

Research on Dual-Channel Emission Regulation and Performance Based on the Synergistic Effect of TICT-AIE in Rosin D-A Skeleton

ZHAO Lanlan, QIU Beibei, LI Nianshu, HE Xinyu¹, MEI Qunbo*

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

* Corresponding Author, E-mail: iamqbmei@njupt.edu.cn

Abstract: In this study, a novel luminescent derivative A-TPA-N with both TICT and AIE properties was successfully constructed by introducing triphenylamine donor units and naphthalimide acceptor units into the rigid skeleton of dehydroabietic acid. The luminescence mechanism was analyzed by a mixed-solvent fluorescence testing system, with a focus on the dual-channel emission behavior under different excitation wavelengths, as well as the regulation rules of solvent polarity and aggregation effect on the LE state and ICT state luminescence. Moreover, the natural chiral skeleton successfully induced circularly polarized luminescence. This work provides a new strategy for the development of high-performance natural biochiral luminescent materials, and these materials have potential application value in fields such as display and bioimaging.

Keywords: dual-channel emission; twisted intramolecular charge transfer; aggregation-induced emission; rosin

1 引 言

松香是一种来源丰富且可再生的天然生物质资源^[1], 其主要成分包括两种树脂酸——松香酸和海松酸, 脱氢松香酸是松香酸经脱氢转化得到

的重要衍生物, 因其性质稳定、易于结构改造, 成为松香骨架功能化中最具代表性的骨架之一。^[2-3]从结构上看, 脱氢松香酸不仅含有羧基和芳环两种可修饰的反应性位点^[4], 可通过对其结构进行修饰, 获得具备不同功能特性的衍生物, 其刚性的

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 (61675088, 61675089, 62075103) 和南京邮电大学自然科学基金研究项目 (NY221090) 资助
Supported by the National Natural Science Foundation of China (61675088, 61675089, 62075103) and the Nanjing University of Posts & Telecommunications culturing project (NY221090).

三环二萜骨架中还含有多个手性中心,使其衍生物在构建手性功能材料方面具备独特的优势^[5-6]。近年来,基于脱氢松香酸的多种衍生物已广泛应用于荧光探针^[7]、表面活性剂^[8]、抗真菌剂^[9]、生物成像^[10-11]和加密防伪^[12]等领域。

1,8-萘酰亚胺作为一类经典的荧光功能骨架,由于其优异的光物理性能、良好的光稳定性以及结构易于修饰的特点,长期以来在化学传感、生物成像和光电器件等领域引起广泛关注^[13]。然而,萘酰亚胺分子本身具有较强的平面刚性结构,易在高浓度或聚集状态下发生 π - π 堆积而导致荧光猝灭,极大地限制了其在聚集态下的应用前景^[14]。因此,通过分子修饰引入扭曲结构或功能单元以改善其发光行为,已成为当前研究的重要方向之一。^[15]

在发光材料^[16-18]的研究中,扭曲的分子内电荷转移(TICT)效应^[19]与聚集诱导发光(AIE)效应^[20]因其对分子构象和聚集状态敏感的光物理响应特性,被广泛用于调控有机发光分子的性能。TICT效应通常伴随着显著的红移发射和环境敏感性,而AIE效应则能有效克服传统发光团在高浓度下的荧光猝灭问题,二者的协同作用为实现高效固态发光材料提供了可能。^[21-22]

本文从结合脱氢松香酸的刚性手性骨架与1,8-萘酰亚胺的发光特性的思路出发,通过Suzuki偶联反应引入电子给体(Donor)单元,并利用脱氢松香酸衍生物的胺化还原产物与酸酐缩合构建受体(Acceptor)单元。这种设计不仅通过脱氢松香酸的巨大空间位阻有效抑制了分子的 π - π 堆积,还有望构建出具有典型TICT效应和AIE特性的多元化新型分子结构。本文详细研究了该类衍生物的合成、结构表征及发光性质,探讨了TICT与AIE协同作用,为基于天然产物的手性光电功能材料的开发提供新的设计思路。

2 实 验

2.1 仪器和试剂

Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz 核磁共振仪(德国布鲁克);Bruker autoflex 离子化时间-飞行时间质谱器(德国布鲁克);Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR 型紫外分光光度计(日本岛津);英国Edinburgh LFS920 荧光仪;J-810 圆二色光谱仪(日本JASCO);CPL-300 圆偏振荧光光谱仪(日本JASCO);CHI660C 电化学工作站(上海辰华)。

未经特殊说明,实验所有药品及试剂均为市售分析纯药品及试剂。

2.2 材料合成与表征

中间产物的合成步骤见补充文件。

A-TPA-NO₂的合成 称取 A-Br-NO₂ (100 mg, 0.25 mmol), 4-(二苯基氨基)苯基硼酸(88 mg, 0.3 mmol), Pd(PPh₃)₄ (5.67 mg, 0.10 mmol) 和 K₂CO₃ (3.49 mg, 0.025 mmol), 在 N₂ 氛围下加入 THF (10 mL) 和蒸馏水 (0.5 mL), 在 100 °C 下搅拌 12 h。反应冷却至室温后用二氯甲烷萃取, 以 V_{PE}:V_{EA}=15:1 进行硅胶柱层析纯化, 得到淡黄色固体 98 mg, 产率为 69.26%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.54 (s, 1H), 7.42 (d, *J* = 20.9 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H), 7.16 - 7.11 (m, 6H), 7.08 - 7.02 (m, 4H), 3.69 (s, 3H), 2.98 (dd, *J* = 9.8, 5.3 Hz, 2H), 2.33 (d, *J* = 11.8 Hz, 1H), 2.24 (dd, *J* = 12.5, 2.2 Hz, 1H), 1.88 - 1.81 (m, 1H), 1.77 (d, *J* = 11.1 Hz, 2H), 1.70 - 1.66 (m, 1H), 1.56 - 1.41 (m, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.25 (s, 3H)。

A-TPA-NH₂的合成 称取 A-TPA-NO₂ (40 mg, 0.07 mmol) 和 SnCl₂ (68 mg, 0.36 mmol) 于单口瓶中, 加入 10 mL 乙醇和 1 mL 盐酸, 80 °C 反应过夜。反应结束后, 旋干溶剂, 用二氯甲烷萃取。以 V_{PE}:V_{EA}=10:1 进行硅胶柱层析纯化, 得到白色粉末 29 mg, 产率为 76.60%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.36 - 7.23 (m, 7H), 7.12 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H), 7.05 - 6.99 (m, 3H), 6.45 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.85 (dd, *J* = 10.0, 7.0 Hz, 2H), 2.30 - 2.22 (m, 2H), 1.94 - 1.31 (m, 15H)。

A-TPA-N的合成 称取 A-TPA-NH₂ (50 mg, 0.089 mmol)、NA-N (27.97 mg, 0.12 mmol) 和 3 g 咪唑于封管中, 抽真空于 130 °C 反应 3 h。待温度降至 70 °C 时加入 7.5 mL 乙醇和 4 mL 2M 盐酸水溶液, 继续反应 12 h。反应结束后, 冷却至室温, 用二氯甲烷萃取, 以 V_{DCM}:V_{EIOH}=15:1 进行硅胶柱层析纯化, 得到黄色粉末 43 mg, 产率为 63.96%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.51 - 8.41 (m, 3H), 7.69 - 7.62 (m, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.18 - 7.10 (m, 3H), 7.06 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 6.99 (s, 1H), 6.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H), 3.68 (s, 3H), 3.13 (s, 6H), 3.01 - 2.94 (m, 2H), 2.37 (d, *J* = 12.1 Hz, 2H), 1.82 (d, *J* = 9.7

Hz, 1H), 1.66 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H), 1.62 - 1.58 (m, 2H), 1.43 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 1.32 (s, 3H), 1.31 (s, 3H). MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $[M]^+$ $C_{50}H_{47}N_3O_4$: 753. 356, found: 754. 170.

3 结果与讨论

3.1 合成与讨论

A-TPA-N 的合成路线如图 1 和图 S1 所示。首先通过铜催化反应在 4-溴-1,8-萘二甲酸酐上引入了 N,N-二甲氨基得到中间体 **NA-N**, 该结构修饰通过在受体单元引入给电子基团, 构建了局部

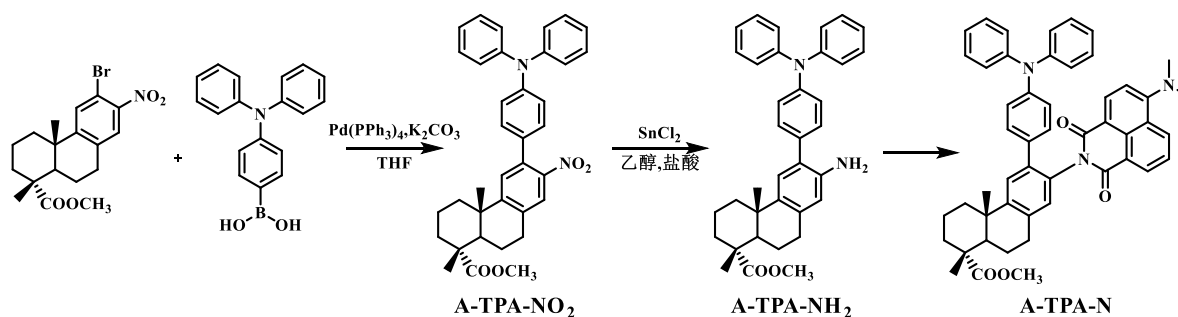


图 1 **A-TPA-N** 的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of **A-TPA-N**

3.2 **A-TPA-N** 的光物理性能

3.2.1 紫外-可见吸收与双通道发射特性

A-TPA-N 的紫外-可见光吸收光谱和发射光谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, **A-TPA-N** 在近紫外区域表现出两个主要的吸收带: 290 nm 处的强吸收峰归属为分子内部受体和给体单元局部激发态 (LE) 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 422 nm 处的吸收带归属为从给体到受体单元的分子内电荷转移 (ICT) 跃

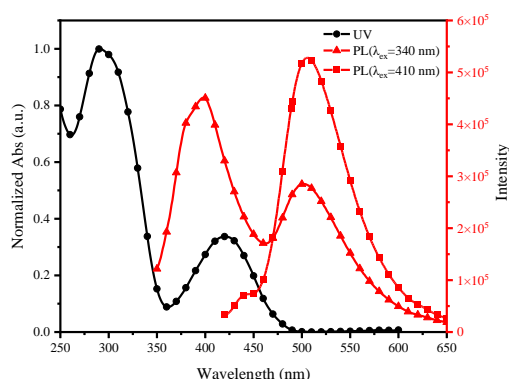


图 2 **A-TPA-N** 在 DCM 溶液中归一化后的吸收光谱和在 THF 溶液中的发射光谱

Fig. 2 Absorption spectra of **A-TPA-N** after normalization in DCM solution and emission spectra in THF solution

电荷转移体系, 可有效调控其激发态电子结构, 这一策略不仅增大了分子偶极矩, 还通过提高其辐射跃迁速率提升了材料的发光效率。随后对脱氢松香酸进行甲酯化, 改善材料的溶解性, 再进行溴代和硝基化反应, 为后续引入功能单元提供反应位点。接着通过 Suzuki 偶联反应在松香骨架上引入三苯胺给体单元; 最后将上一步产物的硝基还原为氨基, 再与萘酰亚胺受体单元缩合, 最终得到基于松香骨架的 D-A 型发光材料 **A-TPA-N**。其中, 所有新产物均已通过 1H NMR 进行结构表征, 并且最终产物已通过质谱进行结构表征。

迁^[23]。基态下 LE 态与 ICT 态的两种电子跃迁模式的共存, 为通过调节激发能量来操控辐射跃迁路径提供了物理基础。在四氢呋喃 (THF) 溶液中, **A-TPA-N** 的荧光发射表现出明显的激发波长依赖性。340 nm 短波激发可同时激发分子的 LE 态与 ICT 态, 光谱呈现典型的双发射特征: 410 nm 处的发射归属于分子的 LE 态发光, 源于松香骨架与给体单元的局部 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 电荷转移程度较弱; 410 nm 长波激发可选择性激发 ICT 态, 发射主峰红移至 530 nm 左右, 为三苯胺-萘酰亚胺之间高效分子内电荷转移产生的典型电荷转移型发射。此外, **A-TPA-N** 的 LE 峰强度较高, 源于给-受体单元间显著的电子特性差异, 使分子可保持稳定的局域激发特征。固态下 **A-TPA-N** 仅呈现 ICT 态发射 (图 S11), 与高含水 ($f_w = 90\%$) 聚集态行为一致, 这主要是由于在聚集环境下, 分子间距离缩短增强了相互作用, 促进了从高能级 LE 态到低能级 ICT 态的高效激发态能量转移。而且固态发射峰宽化且斯托克斯位移较大, 表明固态微环境中复杂的构象分布以及对 ICT 态的有效稳定作用。这种从双峰到单峰的变化, 反映了聚集态对激发态演化路径的调控作用, 其具

体的物理机制将在后文中结合AIE效应进一步深入探讨。这一结果直接证明, **A-TPA-N** 可通过调控激发波长实现LE态、ICT态的选择性激发, 展现出明确的双通道发光属性。上述结果表明, **A-TPA-N** 的激发波长依赖的发射特性及固态ICT发光行为, 在荧光传感、防伪材料及可调谐固态发光器件等领域具有潜在应用价值。

3.2.2 梯度极性溶剂下的发光溶剂效应

为探究 **A-TPA-N** 激发态电荷转移特性与溶剂极性响应, 选取石油醚(PE)、正己烷(HE)、甲苯(Toluene)、二氯甲烷(DCM)、THF、甲醇(MeOH)、乙腈(MeCN)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等梯度极性溶剂, 分别在340 nm和410 nm下测试荧光光谱(图3)。两种激发模式下发光差异显著, 体现LE-ICT双通道的激发与极性双重依赖性。其中340 nm可同时激发LE态和ICT态(图3(a)), 随溶剂极性递增, 双通道发射呈现“此消彼长”的规律: 在非极性溶剂PE、HE和甲苯中, 表现为发射光谱中400 nm处尖锐的LE态主峰外, 在500 nm附近同时存在ICT发射肩峰, 呈现明显的双发射特征, 这主要是因为体系极性低, TICT态无法被稳定, ICT态以辐射发光为主; 中等极性溶剂THF和DCM可部分稳定TICT态, 激发态分子通过扭转弛豫到TICT构型, 通过非辐射通道耗散, ICT辐射肩峰减弱; 强极性溶剂MeCN、MeOH和DMF中, TICT基

本被稳定, 成为主导通道, ICT辐射被明显猝灭, 发光特征转变为以LE态发射为主, 进一步印证了强极性环境对ICT态的显著猝灭作用。410 nm波长直接激发**A-TPA-N**的ICT态, 光谱呈现单一ICT发射特征, 光谱呈现特征的溶剂化效应(图3(b)和图S14)。发光规律与340 nm激发下ICT通道演变完全吻合。在非极性PE、HE和弱极性甲苯中, 溶剂介电常数低, ICT激发态溶剂化松弛作用弱, 发射峰位偏蓝移, 值得注意的是, 甲苯中的发光强度最高, 这主要是由于**A-TPA-N**在PE和HE中溶解性较差, 导致其实际参与发光的有效浓度降低所致; 在中等极性DCM和THF溶剂中, 溶剂偶极-偶极作用增强激发态溶剂化弛豫, 发射峰小幅红移且强度维持较好; 至强极性MeCN、MeOH和DMF体系, 强溶剂化效应大幅稳定TICT暗态, ICT发射峰大幅红移至530 nm以上、Stokes位移显著增大, 荧光强度急剧降低, 质子溶剂MeOH的氢键作用还会进一步加剧猝灭, 充分体现ICT态对溶剂极性与类型的高度敏感性。从**A-TPA-N**的Lippert-Magada图($\lambda_{ex}=410$ nm, 图S15)可以看出, **A-TPA-N**是典型D-A型三苯胺-萘酰亚胺衍生物, 其斯托克斯位移与溶剂取向极化率呈良好线性正相关($R^2=0.907$), 证实了激发态分子ICT机制, 为极性传感及环境响应发光材料提供了实验基础。

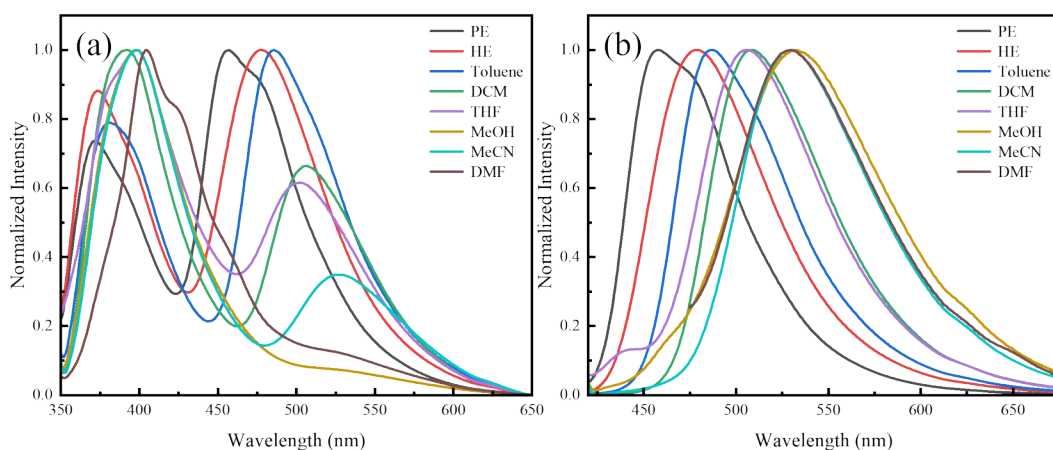


图3 **A-TPA-N**在(a) $\lambda_{ex}=340$ nm和(b) $\lambda_{ex}=410$ nm时不同溶剂下的归一化发射光谱

Fig. 3 Normalized emission spectra of **A-TPA-N** at (b) $\lambda_{ex}=340$ nm and (c) $\lambda_{ex}=410$ nm in different solvents

3.2.3 混合溶剂体系下TICT-AIE协同调控双通道发光

为进一步揭示极性环境与聚集效应对**A-TPA-N**

N分子双通道发光的影响, 我们系统测试了在THF/H₂O和DMF/H₂O混合溶剂中的光致发光(PL)性能, 结合TICT与AIE的竞争协同机制, 明确了两条发光通道

的演变规律。如图4所示,在纯极性有机溶剂(低水含量)中,化合物以单分子形式分散,三苯胺单元的分子内单键自由旋转加剧了非辐射跃迁损耗,同时强极性

环境极易稳定 TICT 态,导致 530 nm 处的 ICT 态发光被显著猝灭,而 410 nm 处的 LE 态发光受极性干扰较小,发射强度基本保持稳定,无明显波动。

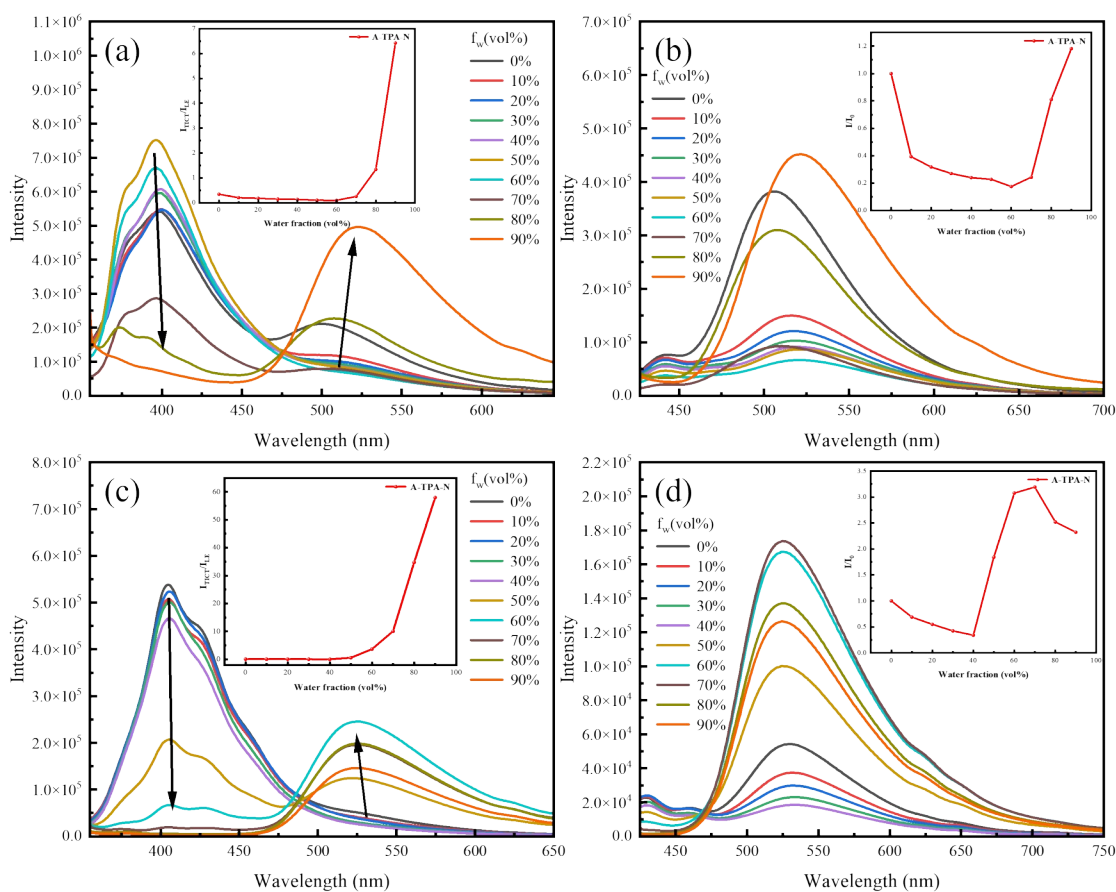


图4 A-TPA-N在(a)-(b)不同的含水比率的THF/H₂O混合液中的发射光谱((a)和(c)的激发波长为340 nm, 附图为 I_{TICT}/I_{LE} ; (b)和(d)的激发波长为410 nm, 附图为 I/I_0)

Fig. 4 The emission spectra of A-TPA-N (a)-(b) in THF/H₂O mixtures with different water content ratios and the emission spectra (c)-(d) in DMF/H₂O mixtures with different water content ratios (the excitation wavelengths of (a) and (c) are 340 nm, and the attached figure shows I_{TICT}/I_{LE} . The excitation wavelengths of (b) and (d) are 410 nm, and the attached figure shows I/I_0 .)

随着混合溶剂中水含量持续增大,不良溶剂引发的疏水作用驱使 A-TPA-N 分子发生聚集。这一过程触发了典型的 AIE 机制,其核心在于松香骨架的“空间位阻”与三苯胺单元的“转动受阻 (RIR 机制)”之间的协同作用:一方面,松香骨架的大体积空间位阻有效阻断了分子间的紧密 π - π 堆积,从而抑制了聚集诱导猝灭 (ACQ) 效应;另一方面,进入聚集态后,分子的空间排列变得紧密,庞大的松香骨架在微观环境中产生了强烈的“空间限域”效应,抑制了三苯胺单元的分子内旋转,从而封锁了非辐射跃迁通道,促进了 ICT 辐射通

道的激活与稳定。上述双重效应使得两条发射通道呈现此消彼长的演化趋势:随着水含量的增加, A-TPA-N 分子进入聚集态,此时 410 nm 处的 LE 态发射强度明显下降。这一现象归因于聚集态对分子内旋转的 RIR 显著抑制了 TICT 非辐射失活通道。随着非辐射跃迁阻隔,原本经由 TICT 构型耗散的激发态能量被重新分配至 ICT 辐射通道,从而驱动了 530 nm 处 ICT 发射强度的回升与显著增强,最终表现出典型的 AIE 特性。此外, A-TPA-N 在不同浓度的 PMMA 薄膜中(图 S12(b)) 也表现出随浓度增加而增强的典型 AIE 现象,进

一步印证了其在聚集或受限环境下的发光优势。

对比 THF/H₂O 和 DMF/H₂O 两种混合溶剂中, 高极性 DMF 体系中 ICT 态猝灭效应远强于低极性 THF 体系(图 4(a)和 4(c)), 进一步印证了极性对 TICT 通道的稳定作用, 也证实了极性对双通道发光的调控作用: 从图 4(b)可以看出, 在低极性 THF/H₂O 体系中, TICT 猝灭效应较弱, 分子聚集更充分, AIE 效应在水含量 $f_w=90\%$ 时达到峰值图 4(d), LE→ICT 能量转移效率最高, ICT 态发光增强倍数达 1.2 倍; 在高极性 DMF/H₂O 体系中(图 4(d)), DMF 与水分子的强相互作用加剧了极性环境, TICT 与 AIE 的竞争平衡提前达成, ICT 态发光最大值出现在水含量 $f_w=70\%$, 后续高水比例下极性诱导的 TICT 猝灭与聚集诱导的 AIE 效应达成新平衡, 且该体系中 ICT 态发光增强倍数更高(3.2 倍), DMF 体系中更强的 TICT 猝灭使得其 AIE 聚集诱导的发光现象更为突出。因此, A-TPA-N 的发光行为是 LE-ICT 双通道发射与 TICT-AIE 协同竞争共同作用的结果。^[24]

3.2.4 手性光物理性质

此外, 通过圆二色光谱(CD)和圆偏振发光(CPL)测试对材料的手性光物理性质进行探究, 如图 S16 所示, 在 235 nm 附近观察到一个强烈的正 CD 信号峰, 在 290 nm 至 350 nm 内存在一个宽的正 CD 响应带(峰值位于~315 nm), 并且在 375 nm 之后, CD 信号逐渐趋于平缓; 在 1 wt% PMMA 薄膜中, A-TPA-N 在荧光发射峰对应的 ICT 发射包络区间内展现出明显的正向 CPL 信号, 其最大发光不对称因子(g_{lum})的绝对值达到 1.89×10^{-3} , 该 g_{lum} 在手性小分子发光材料中处于较好水平, 有力地证明了脱氢松香酸手性骨架对发光中心起到了高效的手性诱导作用^[25]。表明通过共价键将其与三苯胺-萘酰亚胺发光单元连接后, 刚性手性骨架的空间不对称性会通过分子内键连作用, 将手性信号精准传递至发光中心, 打破发光单元的电子云对称性, 促使激发态辐射跃迁产生圆偏振发光响应。测试所得的正向 CPL 信号, 不仅印证了分子内手性传递的高效性, 也说明该手性诱导作用具有良好的方向性与稳定性, 不会因薄膜态分子聚集而发生手性湮灭。这种手性发光特性使其在手性识别、圆偏振发光器件、防伪标识等领域具备独特的应用潜力, 也为松香基手性发光材料的设计与开发提供了新思路。

3.3 电化学性质和理论计算

为了进一步探究材料的能级结构及其电化学稳定性, 测试了二茂铁和 A-TPA-N 的循环伏安曲线图。对图 S17 的氧化过程做切线, 得到二茂铁和 A-TPA-N 的 E_{ox} 分别为 0.40 V 和 0.96 V。如表 S1, 由于三苯胺的给电子能力强, A-TPA-N 的起始氧化电位较低, 对应较高的电化学 HOMO 能级(-5.36 eV)。为了研究化合物的化学结构与其电子性质之间的关系, 还使用 DFT 计算对其基态结构进行优化并计算分子轨道分布。如表 S1 的 DFT 计算结果所示, A-TPA-N 的 HOMO 离域分布于三苯胺单元以及松香骨架的芳香环上。这种分布特征表明, 手性单元与发光中心通过共价键构建了紧密的电子关联。相比之下, LUMO 则几乎完全集中在受体单元萘酰亚胺上。HOMO 在手性骨架上的显著分布, 使得分子在发生电子跃迁时能够直接受到手性环境的调制, 从而打破了激发态辐射跃迁的对称性, 这从理论上解释了该分子产生 CPL 响应的原因。同时, HOMO 离域于手性骨架和给体, LUMO 局限于受体的分布规律也体现了典型的 D-A 型特征, 有利于促进分子内电荷转移。并且实验测得 A-TPA-N 的 E_g^{opt} 为 2.94 eV, 与理论计算的 E_g (2.99 eV) 较为一致。

图 5 为 DFT/B3LYP 优化后的基态分子结构图, A-TPA-N 表现出高度扭曲的构象, 其给、受体单元相对于松香骨架的二面角分别达到 122.13° 和 100.39°。一方面, 这种显著的非共平面构型与脱氢松香酸骨架的大空间位阻产生协同

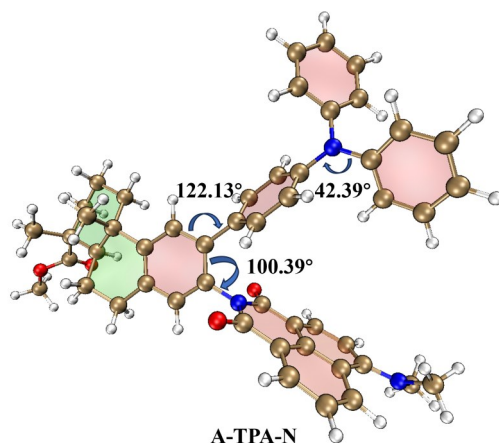


图 5 DFT/B3LYP 优化后化合物 A-TPA-N 的基态结构和二面角

Fig. 5 The ground state structures and dihedral angles of the compounds A-TPA-N after DFT/B3LYP optimization

效应,形成了强有力的立体位阻屏蔽,使得分子在聚集过程中难以实现发色团单元(三苯胺和萘酰亚胺)之间的紧密 π - π 堆积,从而有效抑制了非辐射跃迁,为高效 AIE 发光的实现提供了坚实的构效基础。另一方面,基态下其较大的二面角赋予了分子一种“预扭曲”特征,意味着分子已经偏离开平面共轭构象,从而降低了激发态分子在极性环境下进一步向垂直 TICT 态旋转的动力学能垒。这种由空间构象驱动的“位阻抑制堆积”与“预扭曲诱导 TICT”的机制,正是 A-TPA-N 实现 TICT-AIE 协同发光的物理根源。

4 结 论

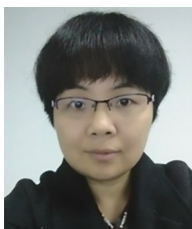
本文成功设计并合成了基于天然松香骨架的新型 D-A 型发光材料 A-TPA-N,系统探究了其光物理性质与发光机理。研究结果表明,该化合物在溶液态下表现出显著的激发波长依赖性:在

340 nm 短波激发下,可同时激活 LE 态与 ICT 态,呈现 LE/ICT 双发射特征;在 410 nm 长波激发下,则直接靶向激发 ICT 态,表现为单一电荷转移型发射。通过梯度极性溶剂及聚集态下的荧光发射测试,证实其发光机理受 TICT 效应与聚集诱导发光 AIE 特性的协同调控:单分子态下,强极性环境稳定 TICT 暗态,导致 ICT 态发光被显著猝灭;聚集态下,RIR 效应关闭非辐射跃迁通道,激活 ICT 态辐射发光,使化合物表现出典型的 AIE 响应。此外,圆偏振发光测试证实,天然松香手性骨架可通过分子内键连作用,对发光中心实现高效手性诱导,赋予材料稳定的正向圆偏振发光特性。综上所述,本研究不仅为天然生物质资源开发高性能手性 D-A 型发光材料提供了新策略,拓展了松香基功能材料的应用边界,为设计环境友好型多功能发光分子提供了思路,在先进显示、生物成像及手性光学器件领域具有广阔应用前景。

参 考 文 献:

- [1] LI Q G, HE Y X, YAN J, *et al.* From rosin to novel bio-based silicone rubber: a review [J]. *Biomater. Sci.*, 2023,11(22):7311-7326.
- [2] CAI X M, LIN Y T, LI Y, *et al.* BioAIEgens derived from rosin: how does molecular motion affect their photophysical processes in solid state? [J]. *Nat. Commun.*, 2021,12(1):1773.
- [3] LI X Q, CHEN Y. Rosin: A comprehensive review on traditional uses, phytochemistry, and pharmacology [J]. *Fitoterapia*, 2024,177:106068.
- [4] ZHANG J J, ZHANG M, DONG Y X, *et al.* Molecular design, supramolecular assembly, and excellent dye adsorption capacity of natural rigid dehydroabiatic acid-tailored amide organogelators [J]. *Langmuir*, 2022,38(29):8918-8927.
- [5] YE S F, ZHANG W J, ZHAI Z L, *et al.* CO₂-responsive rosin-based supramolecular hydrogels: diverse chiral nanostructures and their application in in situ synthesis of chiral gold nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2024,40(1):647-656.
- [6] ZHANG W H, LI X X, WANG X C, *et al.* Highly efficient circularly polarized phosphorescent electroluminescence from rosin-based Ir(III) complexes [J]. *Dyes Pigm.*, 2026,247:113474.
- [7] LIU Q S, YANG Z H, WANG Z L, *et al.* A novel dehydroabiatic acid-based AIE-active fluorescent probe for rapid detection of Hg²⁺ and its environmental and biological applications [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2022,423:113597.
- [8] PANG S J, CHEN H, JIANG Z Y, *et al.* Water-in-oil emulsion gels stabilized by a low-molecular weight organogelator derived from dehydroabiatic acid [J]. *Langmuir*, 2022,38(19):6049-6056.
- [9] WU B, XIONG C J, XU Z, *et al.* Renewable rosin-based bisquaternary ammonium salt with pyridyl design, synthesis and antifungal activity [J]. *Food Chem.*, 2025,482:144188.
- [10] DOU L W, XU L J, GAO H, *et al.* Red fluorescent molecule with aggregation-induced emission based on dehydroabiatic acid diarylamine for bioimaging [J]. *J. Fluoresc.*, 2025,35(5):2885-2893.
- [11] SUN L, WANG Z L, CHEN L L, *et al.* A novel dehydroabiatic acid-based multifunctional fluorescent probe for the detection and bioimaging of Cu²⁺/Zn²⁺/ClO⁻ [J]. *Analyst*, 2023,148(8):1867-1876.
- [12] WU Y C, XIN Z Y, LIN Y T, *et al.* Facile engineering of a rosin-derived natural electron acceptor toward twisted intramolecular charge transfer-active BioAIE materials with dual functionality [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025,36(3):e08618.
- [13] WO N, LIU H. Design of 1,8-Naphthalimide-Based Fluorescent Functional Molecules for Biological Application: A Re-

- view [J]. *ChemistrySelect*, 2024,9(3):e202303779.
- [14] XU C G, WU T, DUAN L Z, *et al.* A naphthalimide-derived hypochlorite fluorescent probe from ACQ to AIE effect transformation [J]. *Chem. Commun.*, 2021,57(86):11366-11369.
- [15] GOPIKRISHNA P, MEHER N, IYER P K. Functional 1,8-naphthalimide AIE/AIEEgens: recent advances and prospects [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,10(15):12081-12111.
- [16] LU L, GUO Y Y, ZHAO B, *et al.* A new strategy to develop simple and efficient monochrome and white organic light-emitting diodes [J]. *Mater. Today*, 2024,74:109-120.
- [17] 梅群波,冯望,翟有,等. 噻吩乙烯类化合物的合成、聚集诱导发光和力致变色性能[J]. *发光学报*, 2024,45(08):1301-1310.
- MEI Q B, FENG W, ZHAI Y, *et al.* Synthesis, aggregation induced luminescence and piezochromic properties of thiophene ethylene derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024,45(8):1301-1310. (in Chinese)
- [18] ZHAO Z Y, SONG S P, LIU C, *et al.* Highly efficient orange-red-emitting OLEDs from novel benzothienopyridazine-based Ir (III) complexes [J]. *Appl. Organomet. Chem.*, 2026,40(4):e70564.
- [19] LIU H Y, YAN X Y, SHEN L, *et al.* Color-tunable upconversion emission from a twisted intramolecular charge-transfer state of anthracene dimers via triplet-triplet annihilation [J]. *Materials Horizons*, 2019,6(5):990-995.
- [20] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001,18:1740-1741.
- [21] BARTWAL G, MANIVANNAN R, PATRA S K, *et al.* A dual-state emissive TICT-AIEE-active near-infrared luminogen with multi-stimuli-responsive chromism for information display and data encryption [J]. *Dyes Pigm.*, 2025,240:112870.
- [22] JI L G, FU A X, ZHANG Y Y, *et al.* An AIE-TICT fluorescence probe cascade responsive to H₂S, polarity and viscosity to track microenvironment changes in cellular model of ischemia-reperfusion injury [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2025,1334:343425.
- [23] LI Y R, BARYSHNIKOV G V, SAHOO S R, *et al.* Long-wavelength dual-state luminescent naphthalimide derivatives for bio-imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024,12(31):11877-11884.
- [24] ZHANG W, KONG J, MIAO R, *et al.* Integrating aggregation induced emission and twisted intramolecular charge transfer via molecular engineering [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024,34(7):2311404.
- [25] YE S F, ZHANG W J, ZHAI Z L, *et al.* Rosin-based amphiphilic AIEgens with visualized solid-state molecular motion for injectable and thermostable supramolecular fluorescent hydrogels [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025,505:159191.



梅群波(1978-),女,湖南常德人,博士学位,副教授,本科就读于东南大学,2007年于中国科学院广州化学研究所获得博士学位,目前主要从事光电功能材料的研究。

E-mail: iamqbmei@njupt.edu.cn



赵兰兰(2001-),女,陕西西安人,硕士研究生,研究方向为有机光电材料。

E-mail: 2048229785@qq.com