

文章编号: 1000-7032(2024)08-1301-10

噻吩乙烯类化合物的合成、聚集诱导发光和力致变色性能

梅群波*, 冯 望, 翟 有, 马雪燕, 赵兰兰, 邱贝贝

(南京邮电大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210046)

摘要: 大多数发光材料固态下或高浓度掺杂时由于强的荧光猝灭而使其应用受到很大限制, 开发能在聚集状态下呈现优异发光性能的新材料就显得尤为重要。本文设计并合成了4个基于噻吩乙烯骨架结构的噻吩乙烯类化合物 **Br-thph**、**Br-2thph**、**Thph-czm** 和 **2Thph-czm**, 并详细研究了该类化合物在稀溶液下、聚集态以及固态薄膜下的光物理性质。结果表明, 4种化合物均具有明显的聚集诱导发光性质, 在稀溶液中发光较弱, 而随着浓度的增加或在聚集态下时呈现很强的发光。其中, **Br-thph** 和 **Br-2thph** 聚集态发光相较稀溶液下发光分别增强410倍和180倍, **Thph-czm** 和 **2Thph-czm** 增强了78倍和40倍, 且4个化合物都具有较为明显的力致变色效果, 呈现出一定的光谱蓝移。对这些化合物性质的初步探究表明, 这类新型噻吩乙烯类化合物衍生物在防伪和显示等领域具有潜在的应用价值。

关键词: 乙烯; 噻吩; 咔唑; 聚集诱导发光(AIE); 力致变色

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240103

Synthesis, Aggregation Induced Luminescence and Piezochromic Properties of Thiophene Ethylene Derivatives

MEI Qunbo*, FENG Wang, ZHAI You, MA Xueyan, ZHAO Lanlan, QIU Beibei

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

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

Abstract: Most luminescent materials are greatly limited in their applications due to strong fluorescence quenching in solid state or high doping concentration. Therefore, it is particularly important to research and develop new materials that can exhibit excellent luminescent properties in aggregated states. Four compounds based on the thiophene ethylene skeleton structure, **Br-thph**, **Br-2thph**, **Thph-czm**, and **2Thph-czm** were synthesized in this paper. The photophysical properties of this type of compound have been studied in detail in low concentration solutions, aggregates, and solid films. The results showed that all four compounds exhibited significant aggregation induced luminescence properties, with weak luminescence in low concentration solutions, but exhibited strong luminescence with increasing concentration or in aggregated states. Among them, compounds **Br-thph** and **Br-2thph** exhibit 410 and 180 times enhanced luminescence compared to low concentration solutions, while **Thph-czm** and **2Thh-czm** exhibit 78 and 40 times enhanced luminescence, respectively. Moreover, all four compounds exhibited significant mechanofluorochromic effects and exhibited a certain spectral blue shift. Through preliminary exploration of the photophysical properties of these compounds, it is indicated that these novel thiophene ethylene derivatives have potential application value in anti-counterfeiting and display fields.

Key words: ethylene; thiophene; carbazole; aggregation-induced emission(AIE); mechanofluorochromic

收稿日期: 2024-04-16; 修订日期: 2024-05-01

基金项目: 国家自然科学基金(61675088, 61675089, 62075103); 南京邮电大学自然科学基金研究项目(NY221090)

Supported by National Natural Science Foundation of China (61675088, 61675089, 62075103); Nanjing University of Posts & Telecommunications Culturing Project(NY221090)

1 引 言

有机发光材料由于其光电功能材料中具有很大的应用潜力,引起了科研工作者的广泛关注^[1]。通常,有机荧光材料仅仅在稀溶液中表现出强的荧光,而随着浓度增大,荧光发射会逐步减弱,即所谓的聚集诱导发射猝灭^[2]。直到2001年,中国香港科技大学唐本忠院士^[3]通过研究硅杂环戊二烯(Silole)在溶液中不发光却在固态下呈现强荧光发射的特性,发现了聚集诱导发光(Aggregation induced emission, AIE)现象,并且提出了有机荧光分子中AIE的概念,为发展固体荧光材料提供了一个新的思路。自从AIE现象引起广泛关注以来,具有AIE性质的结构骨架也不断被开发,如silole型、四苯基乙烯型、氰基二苯乙烯型、四苯基吡嗪型、联苯型等小分子和少数高分子化合物^[4-6]。这些化合物都具有十分典型的AIE性质,这种特殊的荧光性质有效克服了传统荧光分子在固态和高浓度时导致的聚集猝灭的缺陷,而该特性则是由于分子内转动受限(RIR)、分子内振动受限(RIV)、J型聚集体的形成以及形成激基缔合物等多种机制而产生的^[7-8]。AIE材料由于具有高发光效率和优异的光学性能,可以克服浓度猝灭效应,因而可以作为一种非常理想的发光材料应用于光电器件中^[9-10]。通过在原有具备AIE性质的骨架单元上功能化,可以拓展和优化材料的性能,在制备高效发光器件和生物探针与成像、化学传感、智能材料应用等领域均取得了显著的进展^[11-19]。Feng等^[5]通过对六苯基硅酮进行自由基环化反应,同样合成了具有AIE性质的四苯基苯甲硅烷,高浓度下,由于分子内转动受限,AIE效果增强了25倍左右,可应用于深蓝色发光器件。唐本忠院士以四苯基乙烯为骨架,以吡啶功能单元制备具有刺激响应性的智能水凝胶^[19-20],有望应用于3D/4D打印、机器人和智能穿戴设备等高科技领域。Hong等通过将四苯基乙烯骨架季铵盐化,制备成检测G-四链体的阳离子型探针,检测限为0.5 μmol/L,有利于高通量四链体靶向抗癌药物的筛选^[21]。四苯基吡嗪结构功能化可设计出具有AIE性能的优异的发光材料^[22],其中咪唑功能化的材料AIE效果发光增强可达20倍左右。氰基二苯乙烯型的AIE材料主要是芳基甲酰类化合物和丙二腈通过Knoevenagel缩合反应制得,由于合成简单,在生物领域也备受关注^[23],但是这类

材料聚集态下的发光效果一般,增加仅仅几倍到十几倍。就目前报道,大多数具备AIE性能的材料制备过程较为复杂,而其中合成较为简单的氰基二苯乙烯型类AIE材料其聚集状态下发光相比稀溶液下发光增强效果并不理想,这在一定程度上限制了这些材料的应用。因此,开发制备过程简易、具有较强AIE性质的多功能AIE材料就显得尤为重要。众多研究表明AIE机制主要与材料分子构象有关^[24-25],目前已经报道的AIE材料,其主要结构单元的共同特征是具有非平面螺旋桨形的分子结构,大多数具有AIE性能的材料都具有一定的潜力成为优异的力致变色材料。

大多数报道的力致变色材料都是利用刚性平面的荧光单元容易得到有序堆积的特点,实现荧光分子的有序排列。通过研磨、加热或溶剂蒸汽处理等后处理工艺,改变荧光分子堆积的有序性能有效实现有机力致变色的现象。基于力致变色材料易于检测便于观察等特点,其在传感器及防伪领域有着广泛的应用^[26-27]。值得注意的是,力致变色材料都是在固态下应用,而大多数发光材料在高浓度或固态下都是聚集猝灭发光,因此,如果可以设计出有着良好AIE性质的力致变色材料,将会进一步扩大其应用范围。就目前报道的力致变色材料而言,呈现力致变色蓝移的材料报道较少^[4],大多呈现不同程度的红移现象^[28-31]。2023年,唐本忠院士团队采用咪唑为原料合成了一种具有良好力致变色效果并且同时具备AIE性质的多功能材料,该材料有一定的AIE性质,混合溶剂下测得的聚集态的发光相比溶液下的发光增强了20倍左右,而且在不同的外力作用下材料呈现不同程度的发光红移现象,将该功能材料在防伪和光电信息存储方面进行了应用实验,获得了较为良好的效果^[28]。2020年,Man等^[29]利用乙烯苯-咪唑衍生物开发了具有高灵敏度可逆力致变色分子,该材料随着外力力致力量变大,其光致发光光谱颜色逐渐红移。

因此,为了扩大力致变色材料的应用范围,我们需要考虑如何设计较为简单且有着力致变色蓝移同时具有AIE性质的多功能材料。基于此,我们采用温和的条件合成了同时具有力致变色和AIE特性的噻吩乙烯类化合物。并且相对大多数力致变色材料不同的是,该分子呈现有趣的力致变色蓝移现象。

2 实 验

2.1 仪器和试剂

实验仪器: Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz 核磁共振仪(德国布鲁克公司); Bruker autoflex 离子化时间-飞行时间质谱器(德国布鲁克公司); 旋转蒸发器(IKA); Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR

型紫外分光光度计(日本岛津公司); 英国 Edinburgh LFS920 荧光仪。

未经特殊说明, 实验使用的所有药品及试剂均为市售分析纯药品及试剂。

2.2 合成实验

本章合成过程如图 1 所示, 合成参考文献[32]。

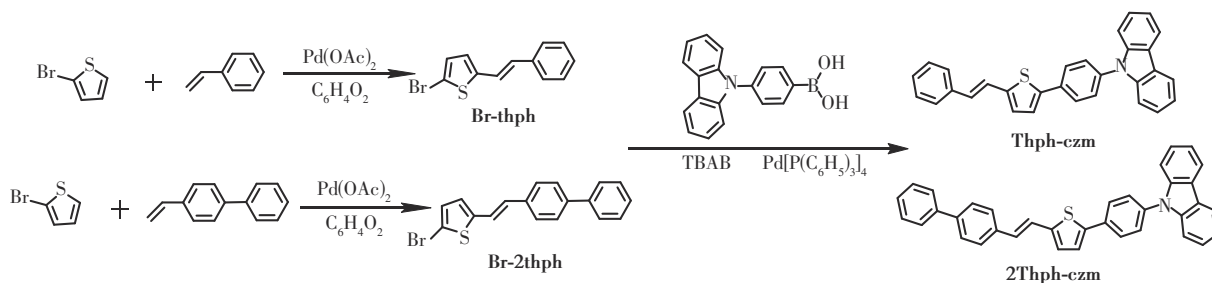


图 1 Br-thph、Br-2thph、Thph-czm 和 2Thph-czm 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of Br-thph, Br-2thph, Thph-czm and 2Thph-czm

Br-thph 合成: 取 2-溴噻吩(0.976 g, 6 mmol), 苯乙烯(0.312 g, 3 mmol), 醋酸钯(0.067 g, 0.3 mmol), 氧化剂 1,4-苯醌(0.648 g, 6 mmol), 放于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入乙酸和 DMSO 各 5 mL 后, 室温反应 12 h, 反应结束后, 二氯甲烷萃取后用石油醚进行柱层析得淡黄色产物固体粉末 0.6 g, 收率 67.7%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.40 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.23 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.84 ~ 6.70 (m, 2H)。GC-MS (*m/z*): calcd for [M]⁺ C₁₂H₉BrS: 265.96, found: 266。

Thph-czm 合成: 取上一步产物 Br-thph(0.5 g, 2 mmol), 咔唑苯硼酸(1.148 g, 3 mmol), TBAB(0.35 g, 0.2 mmol), 催化剂四(三苯基膦)钯(0.115 g, 0.1 mmol), 放于 100 mL 封管中, 抽真空通氮气反复三次, 将 THF 通氮气除氧 10 min 以上, 氮气保护下注入 15 mL 的 THF 到封管中, 再加入 6 mL 2 mol/L 的碳酸钾溶液, 在 80 °C 下反应 12 h。采用二氯甲烷进行多次萃取, 采用 V_{PE}:V_{DCM} = 1:1 进行柱层析分离得淡黄色固体 0.8 g, 收率 76%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.17 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.54 ~ 7.44 (m, 6H), 7.39 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.35 ~ 7.26 (m, 5H), 7.11 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H)。MALDI-TOF-MS (*m/z*): calcd for [M]⁺ C₃₀H₂₁NS: 427.139,

found: 427.267。

Br-2thph 合成: 取 2-溴噻吩(0.652 g, 4 mmol), 乙烯基联苯(0.36 g, 2 mmol), 醋酸钯(0.044 g, 0.2 mmol), 氧化剂 1,4-苯醌(0.423 g, 4 mmol), 放于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入乙酸和 DMSO 各 5 mL 后, 室温反应 12 h, 反应结束后, 采用二氯甲烷进行萃取, 合并有机相并且采用超纯水洗涤, 采用纯石油醚进行柱层析得淡黄色产物 0.5 g, 收率 76.8%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.59 (d, *J* = 8.6, 7.6, 1.6 Hz, 4H), 7.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.47 ~ 7.40 (m, 2H), 7.37 ~ 7.31 (m, 1H), 7.14 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.87 ~ 6.79 (m, 2H)。GC-MS (*m/z*): calcd for [M]⁺ C₁₈H₁₃BrS: 341.99, found: 342。

2Thph-czm 合成: 取上一步产物 Br-2thph(0.5 g, 2 mmol), 咔唑苯硼酸(1.148 g, 3 mmol), TBAB(0.35 g, 0.2 mmol), 催化剂四(三苯基膦)钯(0.115 g, 0.1 mmol), 放于 100 mL 封管中, 抽真空通氮气反复三次, 将 THF 通氮气除氧 10 min 以上, 氮气保护下注入 15 mL 的 THF 到封管中, 再加入 6 mL 2 mol/L 的碳酸钾溶液。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.83 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 7.64 ~ 7.56 (m, 8H), 7.48 ~ 7.41 (m, 6H), 7.39 ~ 7.31 (m, 3H), 7.31 ~ 7.26 (m, 2H), 7.10 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H)。MALDI-TOF-MS (*m/z*): calcd for [M]⁺ C₃₆H₂₅NS: 503.171, found: 503.388。

3 结果与讨论

3.1 合成与讨论

Br-thph、**Thph-czm**、**Br-2thph** 和 **2Thph-czm** 的合成路线如图 1 所示。其中的产物 **Thph-czm** 路线采用乙烯基苯为基础,噻吩乙烯单元的构建利用了催化剂作用下 C—H 键活化与富电子的芳香乙烯的偶联反应,反应条件十分温和。在此基础上,采用 Suzuki 偶联反应与咪唑基苯硼酸作用获得具有明显力致变色效果的 **Thph-czm** 和 **2Thph-czm**。所有新产物均已通过 $^1\text{H NMR}$ 和质谱进行结构表征。

3.2 溶液中的光物理性质及聚集诱导发光性质

3.2.1 溶液下的紫外吸收光谱及发射光谱

Br-thph、**Thph-czm**、**Br-2thph** 和 **2Thph-czm** 四个化合物的紫外-可见光吸收光谱和发射光谱如图 2 所示。对于 **Br-thph** 和 **Br-2thph**, 325~400 nm 处的长波段吸收峰可归结为分子内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电荷跃迁。相比于 **Br-thph**, **Br-2thph** 由于增加了一个苯环的共轭,最大吸收峰红移了 12 nm 左右,红移到 372 nm;引入咪唑基苯基单元,进一步增大共轭, **Thph-czm** 和 **2Thph-czm** 最大吸收峰都有一定程度的红移(图 2(a))。如图 2(b)所示,在 DCM 溶液中,四个化合物呈现出很强的蓝光发

射,它们的发射波长分别为 390, 425, 448, 469 nm。引入咪唑基苯基后的化合物的最大发射峰有明显的红移,该现象与紫外吸收光谱的结果一致。为进一步探究其发光性质,测试了 DCM 溶液中不同浓度 **Thph-czm** 和 **2Thph-czm** 的发射光谱,如图 S9 和图 S10 所示,可以明显看出,在 DCM 溶液中,不同浓度的 **Thph-czm** 在 365 nm 紫外灯下的发光颜色变化也十分清晰地反映了这一点。当我们用同样的波长(365 nm)激发时,化合物在 $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀溶液中发光很弱,发射主峰在 390 nm 处,是它的单分子发光;随着浓度逐步增加,在 448 nm 处出现了新的发光峰,这个主发射峰相较于稀溶液下的发光峰红移了 58 nm,且发光强度也随着浓度的增加在 448 nm 处的发射峰逐渐增强,而对应不同浓度的紫外吸收几乎不变(图 S14),这可能是由于激基缔合物的产生导致其发光增强。但浓度进一步增加后,达到 $5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 475 nm 处出现新的强度较弱的发射峰;浓度增加到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 475 nm 处的发射峰更加明显,448 nm 处的发射峰逐渐消失。这可能是形成了更多的分子间激基缔合物,浓度增大导致激基缔合物相互之间产生堆积,发射峰出现红移。从图 S10 可以看出, **2Thph-czm** 也有类似的结果。

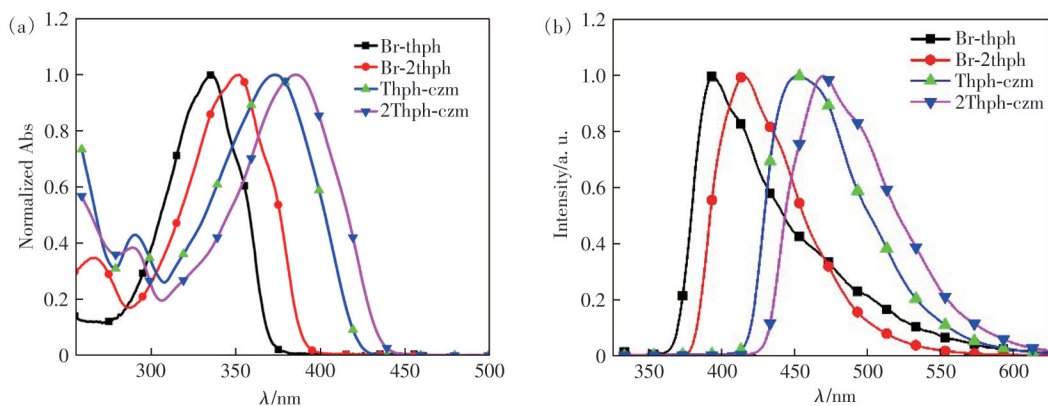


图 2 化合物室温下在 DCM 溶液中的归一化吸收光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 2 Normalized UV-Vis absorption spectra(a) and PL spectra(b) of compounds in DCM solution

3.2.2 化合物的聚集诱导发光性质

四种化合物低浓度的 DCM 溶液几乎不发光或发光很弱,但是在室温下,从硅胶层析柱分离后直接浓缩得到的粉末样品在 365 nm 紫外光照射下有较强的发射。这种现象表明这四种化合物可能具有 AIE 性质。为了进一步探究其固态发光性质,我们设计了一组实验,将样品溶解在低沸点的

二氯甲烷中,取溶液滴到玻璃片上,在 365 nm 紫外灯照射下,如补充文件中图 S11 所示,随着溶剂的自然挥发,可以明显观察到,样品的发光显著增强,呈现明显的 AIE 现象。随着溶剂的挥发,样品分子之间的距离进一步减小,在一定程度上发生聚集,从而达到了荧光增强的效果。为了研究化合物的 AIE 性质,我们研究了四种化合物在不同

体积比率的水/四氢呋喃混合溶液中的发射光谱,如图3所示。在纯的良溶剂中,**Br-thph**发光微弱;而随着溶剂中水的比例不断增加,样品分子之间在一定程度上发生聚集,发光逐步增强;当含水量超过70%时,其发光增强尤为明显,表明化合物具有明显的AIE性质。当混合溶液中水的体积比率达到92%时,**Br-thph**发很强的蓝光,发射强度增加达480倍,这可能是由于分子间形成了激基缔合物所致的发光增强。具有相似结构的**Br-2thph**同样存在类似的现象,当混合溶液中水的体积比率达到90%时,**Br-2thph**同样发很强的蓝光,发射强度增加达180倍。相比于**Br-thph**,**Br-2thph**的结构上增加了一个苯基,延长了共轭,发

光主峰有一定的红移;同时,增加的苯基可以自由扭转,结构上没有**Br-thph**分子结构的共平面性那么强,因此未出现与之相同的在500 nm处由于堆积导致的新发射峰。引入咪唑基苯基后的化合物,卤原子被取代,良溶剂下**Thph-czm**和**2Thph-czm**的发光明显增强。在混合溶液中水也有着明显的AIE现象,当混合溶液中水的体积比率达到70%~90%时,**Thph-czm**和**2Thph-czm**在混合溶液中的发光分别增强了78倍和40倍。咪唑基苯基单元的引入延长了共轭,发光主峰有明显的红移,分子结构中增加了苯基和咪唑基两个结构,在空间上可以自由扭转,分子整体上共平面性减弱,聚集态发光的增强倍数下降为40左右。

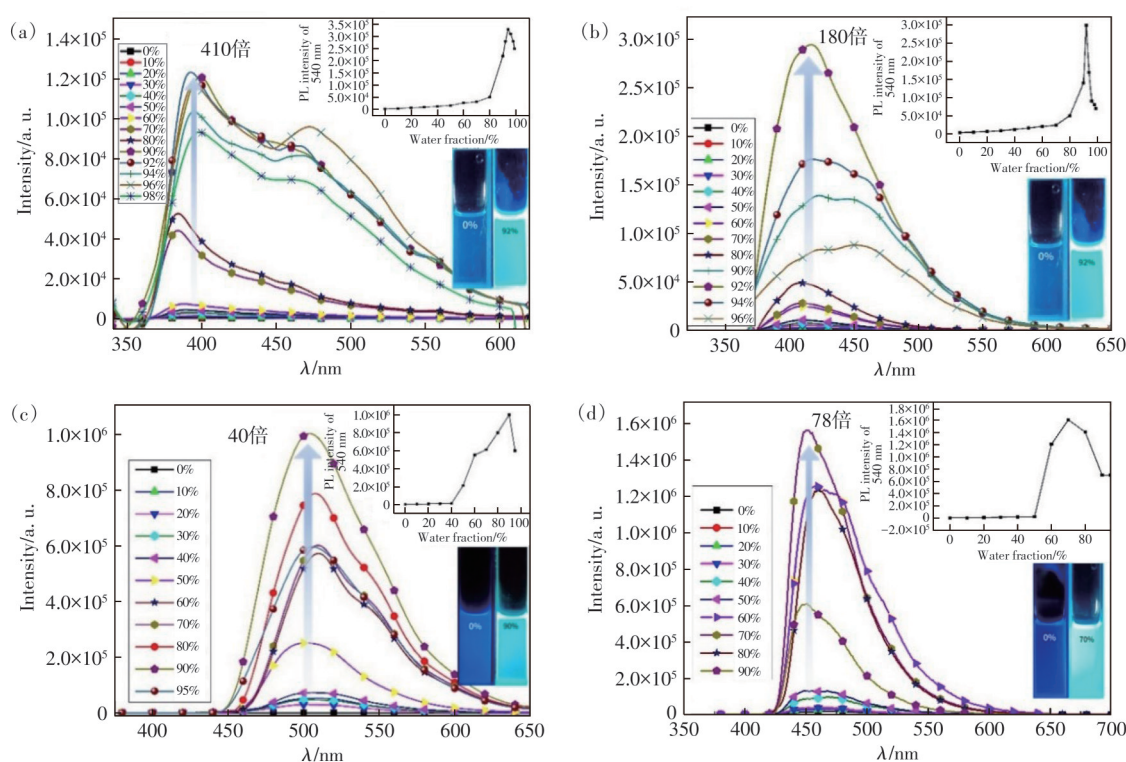


图3 四种化合物在不同含水比率的水/四氢呋喃混合液中的发射光谱。(a) **Br-thph**; (b) **Br-2thph**; (c) **Thph-czm**; (d) **2Thph-czm** (图中的百分数指水/四氢呋喃混合液中水的体积百分数,激发波长为330 nm)

Fig. 3 Emission spectra of four compounds in water/tetrahydrofuran mixed solutions with different water content ratios. (a) **Br-thph**, (b) **Br-2thph**, (c) **Thph-czm**, (d) **2Thph-czm** (percentage in the figure refers to the volume percentage of water in the water/tetrahydrofuran mixed solutions, excitation wavelength is 330 nm)

3.3 固态下的光物理性质及力致变色性质

3.3.1 固态下的光物理性质

材料在实际应用中通常以固态形式存在,故研究其固态的发光行为更具有实际意义。鉴于四个化合物优异的聚集态发光性质,我们详细地测试了**Thph-czm**和**2Thph-czm**在PMMA薄膜中的紫外吸收和发射光谱,如图S12所示。通过吸收光

谱测定**Thph-czm**的最大吸收峰在370~380 nm左右,**2Thph-czm**的最大吸收峰在392 nm处,该结果与溶液中的吸收测试结果基本一致。从补充文件图S13中可以看出,**Thph-czm**和**2Thph-czm**在0.5%和5%低浓度掺杂到PMMA薄膜中的最大发射峰与溶液下的基本一致;而当掺杂浓度增加到20%时,最大发射波长产生略微的红移(5 nm

左右)。这是由于在固态下分子间的相互作用增强,分子与分子之间有一定程度的聚集而导致发射光谱红移。

3.3.2 化合物的力致变色性质

在进行合成实验时,我们发现,当收集的材料形貌发生改变时,产物会呈现不同的颜色。为了进一步探究分子间的相互作用并解释该现象,我们对产物设计了如下实验:将产物采用不良溶剂石油醚沉积后,进行发射光谱测试,而后将产物采用硬物研磨,研磨前后进行荧光发射测试数据对比。从图4中可以清晰地分辨出研磨前后样品颜色明显变化,存在明显的力致变色现象;且由图S15可知,在采用二氯甲烷进行熏蒸后,其颜色又会返回原来的颜色。图4中(1)为研磨前,(2)为研磨后。由图中可知,相对于研磨前产物发光明显蓝移,并且 **Thph-czm** 和 **2Thph-czm** 的蓝移效果

更为明显。由图4(a)、(b)可知,对于 **Br-thph** 和 **Br-2thph**,研磨前最大峰值为 485 nm 和 469 nm,而研磨后变为 479 nm 和 460 nm,分别蓝移了 6 nm 和 9 nm;而由图4(c)、(d)可知,对于化合物 **Thph-czm** 和 **2Thph-czm**,研磨前分别为 498 nm 和 514 nm,而研磨后变为 484 nm 和 501 nm,分别蓝移了 14 nm 和 13 nm。目前,大多数具有力致变色的材料大多呈现红移现象,而该产物呈现出明显的蓝移现象,这可能是四个化合物都是较为平面性的分子结构,分子堆积较为紧密,由于外力作用,破坏了分子间的紧密堆积,降低了分子的共轭程度,导致其发射产生蓝移现象。相比 **Br-thph** 和 **Br-2thph** 而言,**Thph-czm** 和 **2Thph-czm** 分子共平面性程度低一些,分子在固态粉末下,分子之间的堆积距离远一些,堆积状态在外力作用下更容易破坏,从而导致研磨前后发光呈现明显的变化,蓝移现象也更加明显。

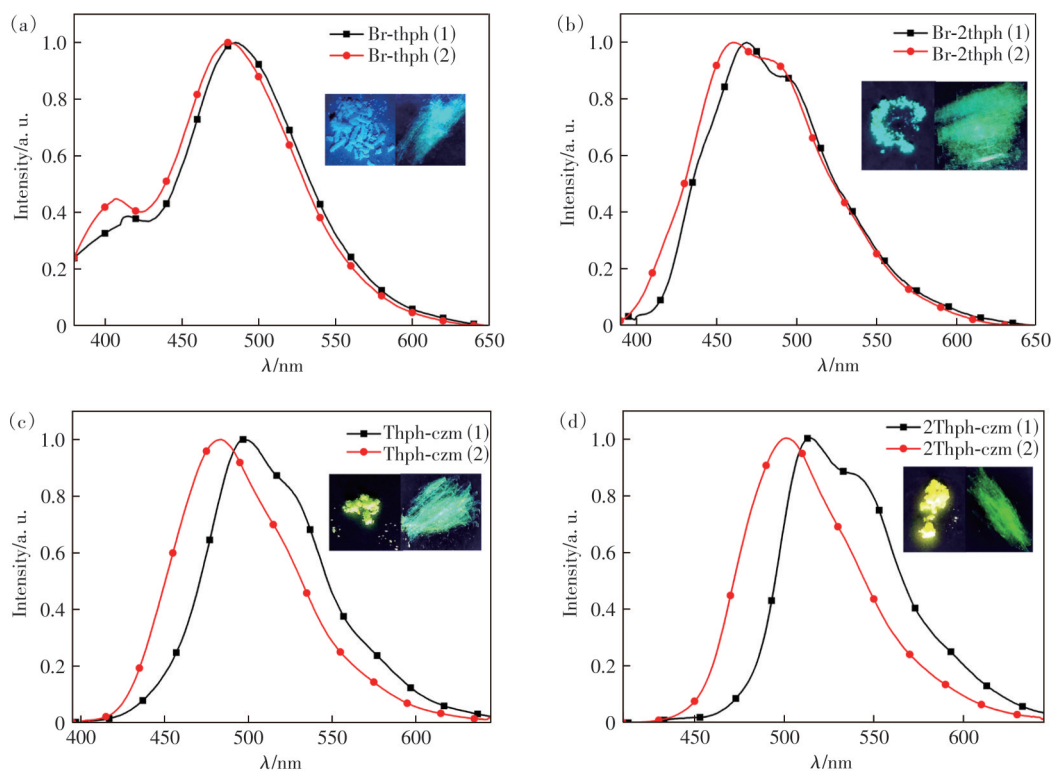


图4 四个化合物研磨前(1)和研磨后(2)的荧光发射数据

Fig. 4 Fluorescence emission data of four compounds before(1) and after(2) grinding

为探究四个化合物力致发光变色现象的内在机理,采用X射线粉末衍射仪研究其研磨前后的聚集态结构变化。如图5所示,原始未处理的样品有较为尖锐的衍射峰,说明四个化合物存在有序的结构。经过研磨后,其XRD图谱部分尖锐的衍射峰消失,同时衍射峰强度明显

降低,表明其晶体内部的有序结构被破坏,由晶态转变为相对无序的堆积状态。当使用DCM熏蒸或者加热处理后,此时XRD图谱部分衍射峰出现,同时峰强度明显增强,说明使用溶剂熏蒸处理后,样品可由相对无序的堆积状态恢复到晶态的有序结构。

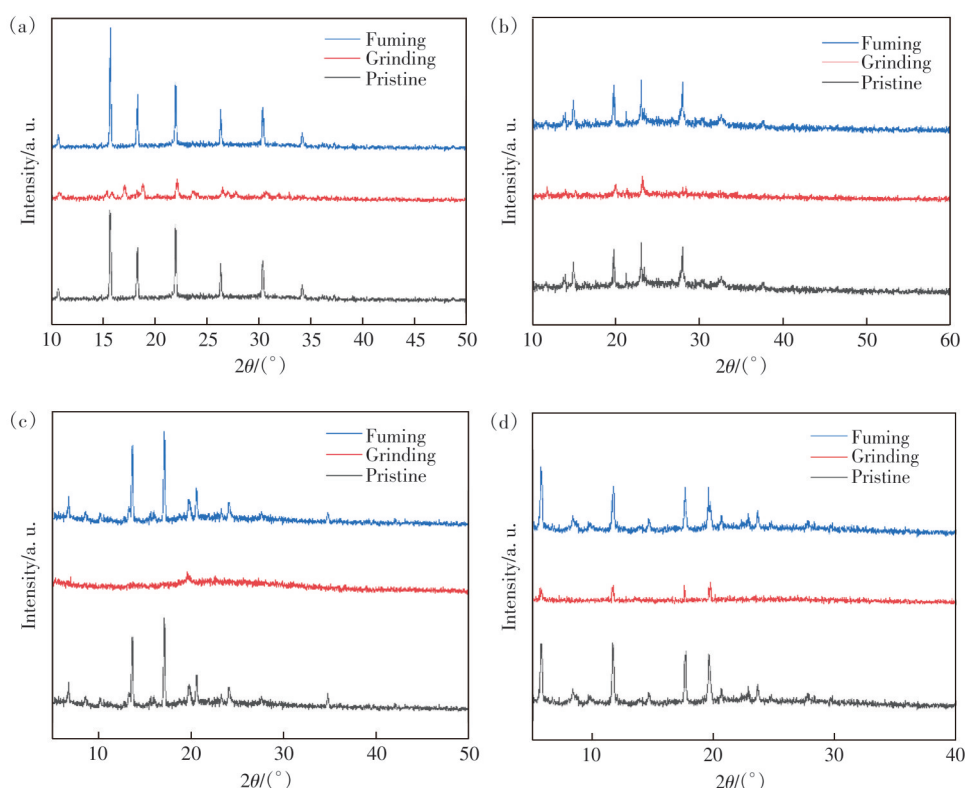


图 5 四个化合物研磨前后的 XRD 图。(a)Br-thph;(b)Br-2thph;(c)Thph-czm;(d)2Thph-czm

Fig. 5 XRD patterns of four compounds before and after grinding. (a)Br-thph. (b)Br-2thph. (c)Thph-czm. (d)2Thph-czm

3.4 电化学性质和理论计算

为了比较化合物的 HOMO 和 LUMO 能级,借助了循环伏安法(CV)和理论计算。根据以下公式: $E_{\text{HOMO}}(\text{eV}) = -[E_{\text{ox}} + 4.8 - E_{\text{ox}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)]$,从氧化峰电位(E_{ox})可以得到 HOMO 能级,能隙(E_{g})值通过紫外可见吸收光谱计算得到,LUMO 能级由 $E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) = E_{\text{g}} + E_{\text{HOMO}}$ 方程确定。如图 S16 所示,在阳极氧化过程中,可以观察到这四个化合物的氧化峰, E_{ox} 分别为 1.29, 1.33, 0.88, 1.07 V,对于含咪唑的 Br-thph 和 Br-2thph 来说,增加一个苯基取代基对它们的氧化电位几乎没有影响。而溴原子被咪唑基苯基单元取代之后,起始氧化电位明显降低。这主要是由于溴是弱的拉电子基团,降低了整个分子的电子云密度,分子相对而言较难氧化;而被咪唑基苯基单元取代之后形成的 Thph-czm 和 2Thph-czm,分子更富电子,较容易氧化,因此氧化电位降低。结合四个化合物的紫外可见光谱,可计算出 Br-thph、Br-2thph、Thph-czm 和 2Thph-czm 的 E_{g} 分别为 3.34, 3.15, 2.96, 2.84 eV,数据汇总如表 1 所示。用 Gauss 16 对化合物 Br-thph、Br-2thph、Thph-czm 和 2Thph-czm 进行了密度泛函理论(DFT)计算,数据如表 2 所示。计算获得

表 1 化合物 Br-thph、Br-2thph、Thph-czm、2Thph-czm 的电化学与能级数据

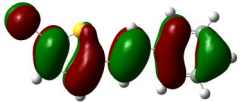
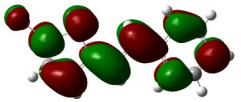
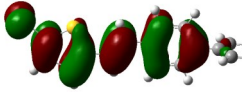
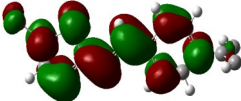

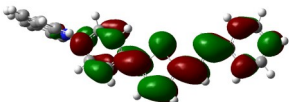

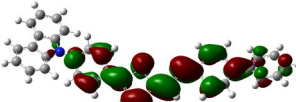
Tab. 1 Electrochemical and energy level and gap data of compounds Br-thph, Br-2thph, Thph-czm and 2Thph-czm

Compound	E_{ox}/V	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_{gap}/eV
Br-thph	1.29	-5.67	-2.33	3.34
Br-2thph	1.33	-5.71	-2.56	3.15
Thph-czm	0.88	-5.26	-2.30	2.96
2Thph-czm	1.07	-5.45	-2.61	2.84

四种化合物能级分别是 3.75, 3.73, 3.37, 3.23 eV,这与实验值获得的能隙的变化规律一致,也和四个化合物的紫外光谱完全一致。可以看出,随着分子结构共轭的增加,能隙逐步减小。根据以上公式,可以计算化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。Br-thph、Br-2thph、Thph-czm、2Thph-czm 的 HOMO 能级分别为 -5.67, -5.71, -5.26, -5.45 eV, LUMO 能级分别为 -2.33, -2.56, -2.30, -2.61 eV。理论计算也得出了一致的结果,表 2 列出了四种材料的能级和能隙,Br-thph 和 Br-2thph 以及 Thph-czm 和 2Thph-czm 的 HOMO 能级分别为 -5.62, -5.61, -5.35, -5.60 eV, LUMO 能级分别为 -1.87, -1.88, -2.01, -2.07 eV。可以看出,

表 2 化合物的原子轨道占据比例分布图

Tab. 2 Distribution of atomic orbital occupancy of compounds

Configuration	HOMO	LUMO	E_g/eV
Br-thph	 -5.62 eV	 -1.87 eV	3.75
Br-2thph	 -5.61 eV	 -1.88 eV	3.73
Thph-czm	 -5.35 eV	 -2.01 eV	3.37
2Thph-czm	 -5.30 eV	 -2.07 eV	3.23

Thph-czm 和 2Thph-czm 的 HOMO 和 LUMO 能级要明显高于 Br-thph 和 Br-2thph 的 HOMO 和 LUMO 能级,这主要是因为溴作为拉电子取代基,降低了分子的 HOMO 和 LUMO 能级。

为了研究化合物的化学结构与其电子性质之间的关系,我们还利用 DFT 计算对它们的基态结构进行优化并计算它们的分子轨道分布。如表 2 所示,对于化合物 Thph-czm 和 2Thph-czm, HOMO 分布主要位于噻吩-苯基上, LUMO 分布主要集中在咪唑环上。化合物 Br-2thph 相比于 Br-thph, 新增加的苯环单元结构 HOMO 和 LUMO 几乎都未分布,表明两个化合物有几乎相同的发光中心。图 S17 给出了优化后的基态分子结构图,对于 Br-thph 结构,骨架结构中的苯环、乙烯基双键和噻吩环完全在同一平面,芳香环之间的二面角 φ 为 0; 而增加一个苯环取代的 Br-2thph 结构,苯环、双键和噻吩环基本保持在同一平面,芳香环之间的二面角稍微有所扭转,且增加的苯环与骨架结构平面之间的夹角是 88.81° , 几乎是垂直的状态,增大了高浓度下分子间的距离,影响了分子之间的相互作用。与 Br-thph 的聚集态发光增强倍数 410 倍相比, Br-2thph 聚集态发光的增强倍数下降为 180。溴原子被咪唑苯基取代后的化合物 Thph-czm 和 2Thph-czm, 芳香环之间的扭转角发生了较大的变化,分子的共平面程度进一步减弱。其中,化合物 Thph-czm 的苯环、乙烯基双键和噻吩环之间有了小幅度的扭转,芳香环之间的

二面角 $1^\circ \sim 2^\circ$, 新引入的咪唑苯基的二面角为 60° , 而咪唑环与骨架结构平面的二面角为 35° 左右,进一步增大了分子之间骨架结构的距离,聚集态发光的增强倍数下降为 78 左右; 而增加一个苯环取代的 2Thph-czm 结构,咪唑环与骨架结构平面的二面角为 32° 左右,新引入的苯环与骨架结构平面的二面角为 36° 左右,骨架结构平面两端的取代基大的扭转角限制了分子间的靠近,阻碍了在高浓度或聚集态下分子间形成激基缔合物,聚集态发光的增强倍数下降为 40 左右。

4 结 论

本文采用温和简单的合成条件设计制备了四个噻吩乙烯类小分子化合物,四个化合物均表现出优异的 AIE 特性和力致变色性质。Br-thph 在聚集态下的发光比纯溶液下的发光增强了 410 倍,另外几个材料也分别增大了 180 倍、78 倍和 40 倍,由此也充分证明了噻吩乙烯骨架在设计具有 AIE 特性材料方面的普适性。而延长共轭后的 Thph-czm、2Thph-czm 具有更为明显的力致变色效果,力致变色蓝移了 14 nm 左右。该项策略为构建具有力致变色性能的多功能 AIE 材料的设计提供了一种全新的思路,并对力致变色蓝移的材料进行了成功的探索。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240103>.

参 考 文 献:

- [1] WANG Q, DOU X Y, CHEN X H, *et al.* Reevaluating protein photoluminescence: remarkable visible luminescence upon concentration and insight into the emission mechanism [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(36): 12667-12673.
- [2] XUE Y Y, QIE X Q, WU Y, *et al.* Aggregation-induced emission: the origin of lignin fluorescence [J]. *Polym. Chem.*, 2016, 7(21): 3502-3508.
- [3] 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.
- [4] LIU H C, GU Y R, DAI Y X, *et al.* Pressure-induced blue-shifted and enhanced emission: a cooperative effect between aggregation-induced emission and energy-transfer suppression [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(3): 1153-1158.
- [5] FENG W Q, SU Q, MA Y, *et al.* Tetraphenylbenzosilole: an AIE building block for deep-blue emitters with high performance in nondoped spin-coating OLEDs [J]. *J. Org. Chem.*, 2020, 85(1): 158-167.
- [6] JIA X R, YU H J, CHEN J, *et al.* Stimuli-responsive properties of aggregation-induced-emission compounds containing a 9,10-distyrylanthracene moiety [J]. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24(71): 19053-19059.
- [7] ZHAN Z J, HE B R, TANG B Z. Aggregation-induced emission of siloles [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6(10): 5347-5365.
- [8] MEI J, HONG Y N, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(31): 5429-5479.
- [9] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [10] VESELÝ D, YORDANOV D, VALA M, *et al.* Acid-base fluorescence switching and aggregation induced emission (AIE) of phenylene-thienyl chalcones [J]. *J. Mol. Liquids*, 2024, 397: 124119.
- [11] TSUJIMOTO H, HA D G, MARKOPOULOS G, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence and aggregation induced emission with through-space charge transfer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(13): 4894-4900.
- [12] HAN P B, LIN C W, XIA E H, *et al.* Non-doped blue AIEgen-based OLED with EQE approaching 10.3% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(43): e202310388.
- [13] OUDENG G, NI J G, WU H, *et al.* Amplified detection of SARS-COV-2 B. 1. 1. 529 (omicron) gene oligonucleotides based on exonuclease III-aided MoS₂/AIE nanoprobes [J]. *Luminescence*, 2024, 39(1): e4675.
- [14] CHEN C, GAO H Q, OU H L, *et al.* Amplification of activated near-infrared afterglow luminescence by introducing twisted molecular geometry for understanding neutrophil-involved diseases [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(8): 3429-3441.
- [15] FU W, YAN C X, GUO Z Q, *et al.* Rational design of near-infrared aggregation-induced-emission-active probes: *in situ* mapping of amyloid- β plaques with ultrasensitivity and high-fidelity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(7): 3171-3177.
- [16] TU Y J, YU Y Q, ZHOU Z B, *et al.* Specific and quantitative detection of albumin in biological fluids by tetrazolate-functionalized water-soluble AIEgens [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11(33): 29619-29629.
- [17] QIU Z J, HAO B, GU X G, *et al.* A general powder dusting method for latent fingerprint development based on AIEgens [J]. *Sci. China Chem.*, 2018, 61(8): 966-970.
- [18] SITU B, CHEN S J, ZHAO E G, *et al.* Real-time imaging of cell behaviors in living organisms by a mitochondria-targeting AIE fluorogen [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(39): 7132-7138.
- [19] NIU G L, ZHANG R Y, SHI X J, *et al.* AIE luminogens as fluorescent bioprobes [J]. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2020, 123: 115769.
- [20] LI Z, LIU P C, JI X F, *et al.* Bioinspired simultaneous changes in fluorescence color, brightness, and shape of hydrogels enabled by AIEgens [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(11): 1906493.
- [21] HONG Y N, XIONG H, LAM J W Y, *et al.* Fluorescent bioprobes: structural matching in the docking processes of aggregation-induced emission fluorogens on DNA surfaces [J]. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16(4): 1232-1245.
- [22] PAN L X, WU H Z, LIU J K, *et al.* Tetraphenylpyrazine based AIE luminogens: unique excited state decay and its application in deep-blue light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(6): 1801673.
- [23] ZHAO Y, LI Q, WANG E J, *et al.* Wavelength-tunable AIEgens based on 6-methoxy-2-naphthaldehyde: AIE behavior

- and bioimaging performance [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2022, 281(15):121621.
- [24] CHENG Y H, WANG J G, QIU Z J, *et al.* Multiscale humidity visualization by environmentally sensitive fluorescent molecular rotors [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(46): 1703900.
- [25] LUO X L, LI J N, LI C H, *et al.* Reversible switching of the emission of diphenyldibenzofulvenes by thermal and mechanical stimuli [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(29): 3261-3265.
- [26] HUANG G X, JIANG Y Q, YANG S F, *et al.* Multistimuli response and polymorphism of a novel tetraphenylethylene derivative [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(16): 1900516.
- [27] LI W L, HUANG Q Y, MAO Z, *et al.* Alkyl chain introduction; *in situ* solar-renewable colorful organic mechanoluminescence materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(39): 12727-12732.
- [28] YANG J C, FU Z Y, MA H L, *et al.* Pressure/thermo-induced hypsochromic-shifted and enhanced luminescence based on carbazole emitter [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2023, 5(5): 1441-1449.
- [29] MAN Z W, LV Z, XU Z Z, *et al.* Highly sensitive and easily recoverable excitonic piezochromic fluorescent materials for haptic sensors and anti-counterfeiting applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(17): 2000105.
- [30] HAN T, ZHANG Y J, FENG X, *et al.* Reversible and hydrogen bonding-assisted piezochromic luminescence for solid-state tetraaryl-but-1,3-diene [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(63): 7049-7051.
- [31] ZHANG Y J, HAN T, GU S Z, *et al.* Mechanochromic behavior of aryl-substituted buta-1,3-diene derivatives with aggregation enhanced emission [J]. *Chem. Eur. J.*, 2014, 20(29): 8856-8861.
- [32] VASSEUR A, MUZART J, LE BRAS J. Ubiquitous benzoquinones, multitasking compounds for palladium-catalyzed oxidative reactions [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 2015(19): 4053-4069.



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

E-mail: iamqbmei@njupt.edu.cn