

基于松香骨架的 $D-\pi-A$ 型聚集诱导红光化合物： π 桥如何影响它们的光谱性能？

许立君 王雪梅 高宏*

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所 江苏南京 210042)

摘 要: 呈现红光发射的聚集诱导发光(AIE)材料的设计合成, 可以解决蓝绿光化合物自身背景荧光强以及在生物体中成像分辨率低的问题, 改善聚集荧光猝灭(ACQ)材料易被光漂白的缺陷。由歧化松香提纯所得的脱氢枞酸为原料, 通过酯化、溴代、C-N 偶联反应合成脱氢枞酸三芳胺(DTPA)作为供电子基团(D), 茚满二酮作为受电子基团(A); 以富电子芳香单元噻吩、联噻吩、三联噻吩作为 π 桥, 通过 Suzuki-Miyaura 和 Knoevenagel 反应合成三个 D- π -A 型荧光化合物(DTPA-Th-ID、DTPA-2Th-ID 和 DTPA-3Th-ID)。测试了它们的光谱性能, 研究其荧光发射特性及分子内电荷转移(ICT)特性, 并通过甲醇/水混合溶剂中不同水含量(f_w)下的荧光发射光谱, 以研究化合物的聚集诱导发光特性; 利用 Gaussian 16 对化合物的结构进行优化, 结合光谱性能, 对化合物结构与光谱性能的关系进一步研究。

DTPA-Th-ID、DTPA-2Th-ID 和 DTPA-3Th-ID 在固体状态下的最大荧光发射波长分别为 738、790、817 nm, 为红光或近红外发射; 由优化结构的波函数分析可得到 HOMO、LUMO 轨道能级图并计算其能隙值, 它们的能隙值分别为 2.499940 eV、2.269941 eV 和 2.111708 eV, 符合红光化合物的窄能隙特征, 并依次红移。在不同极性溶剂(正己烷、甲苯、乙醚、四氢呋喃、三氯甲烷)中, 最大紫外吸收波长位于可见光区, 527 nm ~ 560 nm 之间。随溶剂极性的增加, 它们的发射波长均依次红移, 分别为 585 nm 至 666 nm、603 nm 至 731 nm 和 613 nm 至 728 nm 呈现明显的溶致变色效应, 此现象由 ICT 效应引起, 这一点也可以由 HOMO 和 LUMO 轨道电子云分布证明, 即 HOMO 轨道电子云主要分布在三芳胺基团, LUMO 轨道电子云主要分布在 π 桥和茚满二酮上, HOMO-LUMO 跃迁占比高。可见, 随着 π 桥上噻吩数量的增多, 电子离域增强, 促进分子内电荷由供电子基团向受电子基团的转移, 为典型的 ICT 发射特征。在甲醇/水混合溶剂中, 化合物的荧光发射强度随水含量的增加而增强 ($20\% < f_w < 80\%$), 因为化合物在不良溶剂水中会聚集, 分子旋转受限, 非辐射跃迁减小, 激发态的能量更多地以辐射跃迁的形式回到基态, 发光效率增强; 但在 $f_w > 80\%$ 时, 荧光发射强度呈现减弱的趋势, 这时分子越来越聚集, 周围处于半自由态的分子与内部刚性分子的比值增大, 发光效率高的分子相对减少。三个化合物均呈现聚集诱导发光特性, 其中, DTPA-Th-ID 的聚集诱导发光特性最显著, 可能是 DTPA-Th-ID 的空间立体构型最扭转, 在聚集状态下的分子内旋转受限最严重。噻吩数量的增多使得 D 和 A 之间的距离增加, 空间位阻效应对脱氢枞酸三芳胺主体和茚满二酮之间的影响越弱。

以脱氢枞酸三芳胺为电子供体构建 D- π -A 型红光化合物, 通过改变 π 桥上噻吩的数量能够有效地调节分子的立体构型、调控 D 和 A 之间的电荷转移程度, 达到降低能隙值、拓展发射波长的目的。