

具有AIE和ESIPT双重性质的荧光分子的合成及光物理性质初探

刘思阳, 孙宇, 李云妍, 张岩*

重庆师范大学化学学院, 重庆 401331

摘要: 化学实验训练是化学专业教学中不可或缺的一环, 但陈旧的实验方案在一定程度上限制了学生的探索和创新精神。本实验方案深入结合科学前沿的热门领域, 利用羰基的亲核加成反应, 制备了一种具有聚集诱导发光(AIE)和激发态分子内质子转移(ESIPT)性质的荧光小分子。实验研究了该分子的基本光物理性质及酸碱刺激响应能力。整个反应过程不使用有毒或危险性试剂, 反应物只需在乙醇中回流0.5 h即可完成, 充分体现绿色有机合成的策略。实验过程紧凑有序, 现象明显且荧光色彩变化丰富, 能够更好地激发学生的实验热情。同时, 本实验充分融合了有机合成基本操作及核磁共振、红外光谱、紫外可见吸收光谱、荧光光谱等多种现代分析和表征方法, 是一个直观有效的开放性实验, 可有效提升学生的专业综合素质、培养学生的创新性研究能力。

关键词: 聚集诱导发光; 激发态分子内质子转移; 绿色合成; 水杨醛; 对苯二胺

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Photophysical Properties of Fluorescent Molecules with Aggregation-Induced Emission and Excited-State Intramolecular Proton Transfer Properties

Siyang Liu, Yu Sun, Yunyan Li, Yan Zhang *

College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China.

Abstract: Chemistry laboratory training is an integral part of chemistry teaching. However, outdated experimental protocols present limitations and can hinder students' initiative and innate inclination toward exploration. In this study, novel scientific concepts were translated into experimental chemistry teaching. Small fluorescent molecules with aggregation-induced emission and excited-state intramolecular proton transfer properties were prepared using a carbonyl nucleophile addition reaction. The basic photophysical properties of the molecules and their fluorescence response to acid-base stimulation were evaluated experimentally. The non-toxic and non-noxious reagents used for the experiments were refluxed in ethanol for 0.5 h to implement green organic synthesis principles. The experiment was compact and the fluorescence and color changes of the as-synthesized molecules were conspicuous and remarkable. This can stimulate students' enthusiasm for experimental chemistry. In addition to the basic organic synthesis reaction, this experiment included several modern analysis and characterization methods, such as nuclear magnetic resonance, Fourier-transform infrared spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. We are confident that this intuitive and effective basic experiment can effectively stimulate and cultivate the innate curiosity of students.

Key Words: Aggregation-induced emission; Excited-state intramolecular proton transfer; Green chemistry; Salicylide; *p*-phenylenediamine

收稿: 2022-11-15; 录用: 2023-01-11; 网络发表: 2023-03-14

*通讯作者, Email: yanzhang@cqnu.edu.cn

基金资助: 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202100502)

传统有机小分子荧光染料在溶液中(单分子状态)常常能辐射强烈的荧光信号,然而在聚集状态下却会出现聚集猝灭的现象(Aggregation-Caused Quenching, ACQ)^[1,2]。这一性质极大地限制了传统荧光小分子在光电器件、荧光传感等领域中的应用。聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)性质是一种与ACQ性质截然相反的发光性能,即染料分子在溶解状态下不发光或仅有微弱的发射光,而在聚集状态下辐射光急剧增强的现象。该概念于2001年首次被唐本忠院士提出,并立即成为了研究的热点领域^[3,4]。从Web of Science的检索结果可知(图1),AIE相关的研究逐年增多,2021年更是有2049篇相关工作被报道。值得注意的是,具有AIE性质的荧光分子不仅在固态或聚集态表现出强烈的荧光发射,而且具有高的信噪比和良好的光学稳定性。

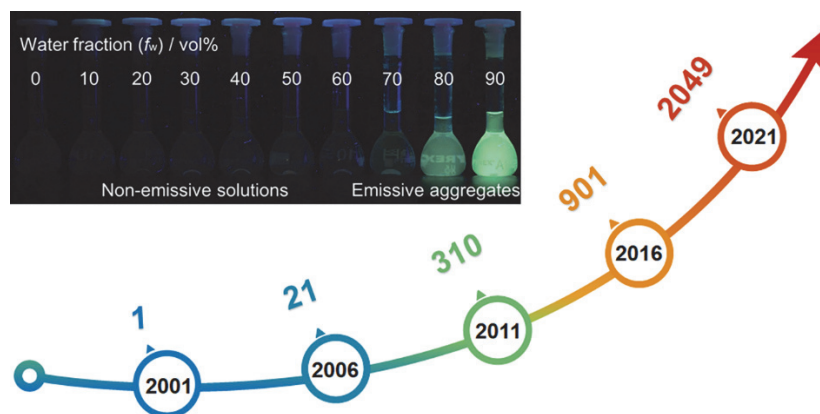


图1 AIE领域论文发文数量统计

数据结果查于Web of Science, 图片改编自Wiley Online Library出版社^[5]

激发态分子内质子转移(Excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)是Weller在20世纪50年代提出的一种光物理性质,用以解释水杨酸甲酯的双重荧光特性^[6,7]。ESIPT分子的一大优点是具有极大的Stokes位移,从而有效抑制自吸收。此外,ESIPT分子常对pH、温度、光信号等有刺激响应性,实现荧光比率传感^[8]。赋予ESIPT荧光团AIE性质,能够将两种性质的优点有机结合,获得更好的光学性能,扩大应用的范围。因此,基于AIE和ESIPT特性的荧光分子在物理、化学和生物等领域引起了广泛的关注,并应用于生化传感、生物成像、液晶、发光器件中^[9-12]。

现有有机化学实验主要以验证实验为主,尽管经典但是年代久远,远远不能适应现代科学技术的发展^[13]。因此结合上述科学研究的热门前沿领域,将最新的科研进展融入到实验教学中来,设计直观有效的创新性开放实验,对培养学生的专业综合素质和创新性研究能力具有重要的意义^[14]。

基于以上背景,本实验利用水杨醛和对苯二氨在乙醇中进行羰基的亲核加成反应,合成了一种具有AIE和ESIPT双重性质的荧光小分子(DSSPh)。整个反应过程使用的药品便宜易得,条件温和,反应速度快(0.5 h即可完成),重结晶后产率可达70%,不使用毒性试剂,环境污染小,符合绿色化学的设计理念。利用薄层色谱(TLC)、减压过滤、重结晶等方法练习有机合成的基本操作,并通过核磁共振谱和红外光谱确定分子的结构。利用紫外-可见分光光度计、荧光分光光度计对分子的基本光物理性质、AIE性质、酸碱刺激下发射光谱的变化进行测定。实验总耗时预计8 h,符合基础实验教学的要求。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 1,4-二-(2-苯酚基甲亚氨)基苯(DSSPh)的反应机理

DSSPh的合成成为“一锅法”,原理为羰基的亲核加成,反应机理如图2所示。

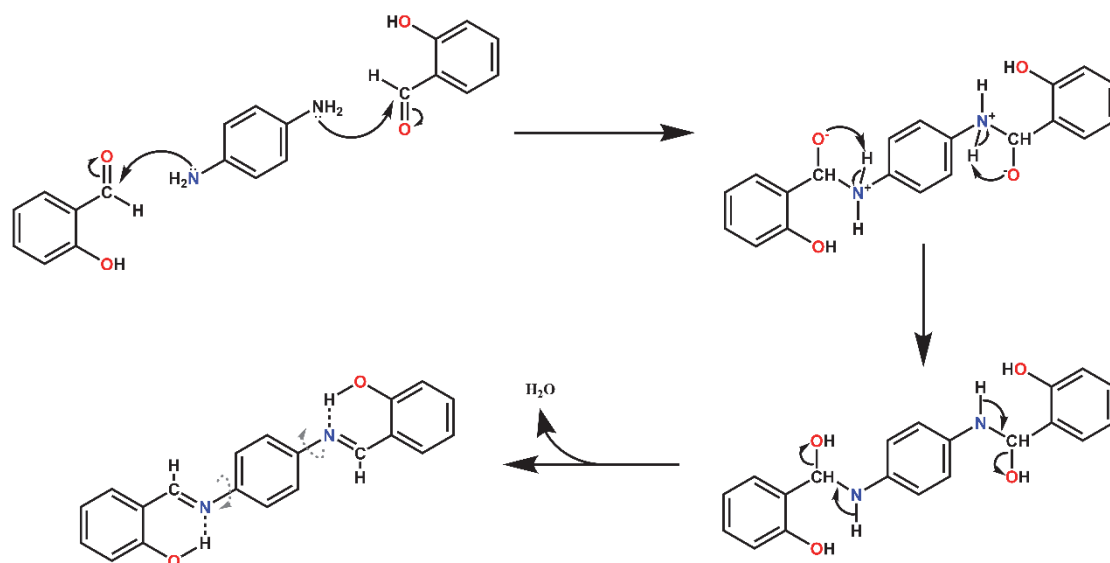


图2 DSSPh的反应机理

1.1.2 AIE的原理

根据文献报道, AIE现象的机理解释有多种^[10], 其中比较典型的机理叫做分子内旋转受限机理(restriction of intramolecular rotation, RIR)。这种机制所对应的分子通常具有“螺旋桨式”的非平面结构。如图2所示, 在稀溶液中, 该化合物两端的基团会围绕着单键旋转, 耗散激发态能量, 表现出弱荧光。在聚集态或固态下, 分子内的旋转受到限制, 激发态能量无法通过非辐射跃迁的方式进行弛豫, 从而辐射跃迁效率大幅提高, 观察到强的荧光发射。

1.1.3 ESIPT的原理

该分子结构包含了一对位置适合的氢键供体($-OH$)和氢键受体($-N=CH-$), 因此该分子能发生分子内质子转移, 显示出ESIPT荧光。过程如图3所示, 烯醇式异构体 E (enol-form)受到激发, 跃迁至单线激发态 E^* , 随即快速发生分子内质子转移, 得到酮式异构体单线激发态 K^* , 最终以发射荧光的方式返回基态 K (keto-form)。相比 E 与 E^* 之间的能量间隙, K^* 与 K 之间的能量间隙更小, 由此造成电子从激发态 K^* 跃迁至基态 K 时发出的荧光波长更长, 即展现出更大的Stokes位移。

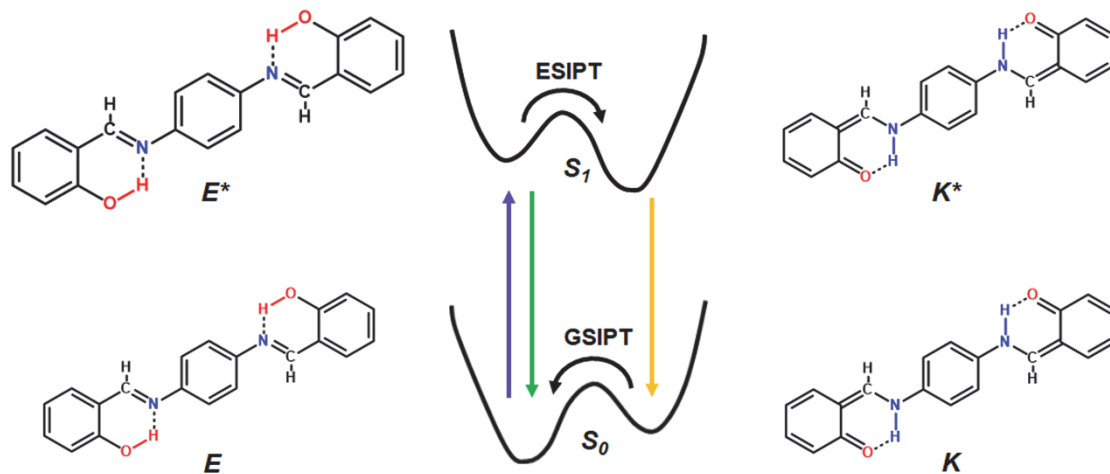


图3 ESIPT机理

1.2 试剂或材料

实验中所使用的药品及试剂均为分析纯。水杨醛、对苯二胺、碳酸氢钠、碳酸钠、柠檬酸、十二水磷酸二氢钠、HEPES购于中国阿拉丁生化科技股份有限公司, 无水乙醇(EtOH)、二甲亚砜(DMSO)、乙酸乙酯、石油醚购于中国川东化工有限公司, 薄层色谱板(TLC)购于美国默克公司。

1.3 仪器和表征方法

核磁共振仪(德国布鲁克, AVANCE III HD 300)、红外光谱仪(日本岛津, FTIR-8400S)、紫外可见分光光度计(日本岛津, UV-2550)、荧光分光光度计(中国上海亚荣, RE-2000)、电子天平(中国上海卓精电子, BMS-220.4)、循环水真空泵(中国郑州长城, SHB III)、超声波清洗器(中国深圳歌能, G-040S)、加热型磁力搅拌器(中国巩义予华, DF-101S)、三口瓶、球形冷凝管、容量瓶等、布氏漏斗、抽滤瓶、烧杯等。

1.4 实验步骤及方法

1.4.1 DSSPh的合成

在100 mL洗净烘干的三口瓶中, 加入对二苯胺(0.4317 g, 3.99 mmol)、水杨醛(0.85 mL, 8.18 mmol)和30 mL无水乙醇。将圆底烧瓶放入磁力搅拌浴中, 80 °C搅拌回流。用石油醚和乙酸乙酯($V_{\text{石油醚}} : V_{\text{乙酸乙酯}} = 8 : 1$)作为展开剂, 每间隔10 min点TLC板监测反应进行的程度, 确认反应完全后(约30 min), 将反应瓶移出油浴, 冷却至室温。减压过滤, 用少量乙醇洗涤两次, 烘箱干燥。在DMF中重结晶后得到橙色晶体, 并用TLC板确定产物纯度, 产率约为70% (图4)。

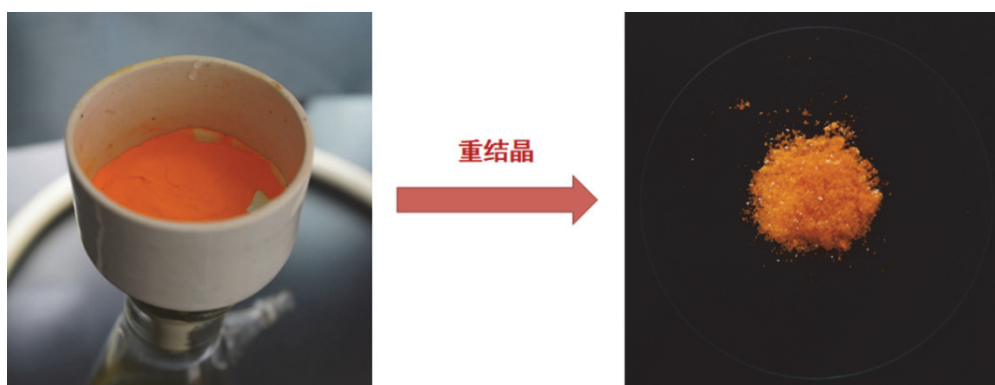


图4 重结晶产物照片

电子版为彩图

1.4.2 结构表征

称取5 mg产品于核磁管中, 加入0.5 mL DMSO- d_6 (TMS为内标), 置于超声水浴混合均匀。用核磁共振仪扫描32次, 即得产物的核磁氢谱图。

称取产物1 mg与研磨至无颗粒感的KBr粉末100 mg, 混合研磨后压片, 并将制好的薄片轻轻放在锁式试样架上, 用傅里叶红外光谱仪扫描得到红外光谱。

1.4.3 光物理性质的测定

(1) 母液的配制。

称取反应产物15.7 mg, 用少量DMSO溶解, 转移至50 mL容量瓶中, 并用DMSO定容, 配制成浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液。取该溶液5 mL加入到50 mL容量瓶中, 利用DMSO定容得到 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液, 包上锡箔纸, 避光放置备用。

(2) DSSPh溶液的吸收及荧光光谱测定。

用上述母液配制成 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的DMSO的稀溶液, 并加入到石英比色皿中。在紫外-可见光分光光度计中放入两个装有DMSO的比色皿作为参比, 设置波长范围为200–600 nm并扫描基线。再

将置于外侧的参比替换为待测溶液，归零后点击“确定”开始扫描，扫描结束后保存该图对应数据。

将 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DSSPh的稀溶液加入到石英比色皿中，用荧光光谱仪扫描激发光谱和发射光谱，分析图谱，得到溶液的最大激发波长和最大发射波长。

(3) AIE性质的测定。

取50 μL 母液，分别加入950、850、750、650、550、450、350、250、150、50 μL DMSO，随后在超声作用下补加水使总体积为1 mL。按照上述方法可以获得含水量从0%到90%的DSSPh的DSMO/水的混合溶液。利用荧光光谱仪测定上述溶液的荧光发射光谱，并记录最大发射波长和荧光强度。

(4) 酸碱刺激响应性能的测定。

用磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲、HEPES缓冲、碳酸钠-碳酸氢钠缓冲按不同比例混合得到pH分别为2.2–5.2、5.2–9.2、9.2–11.0的一系列混合物作为溶剂，取适量DSSPh的DMSO溶液于缓冲溶液中使荧光分子的浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，混合均匀后转至荧光比色皿进行荧光检测，观察不同pH对产物发光的影响。

2 结果与讨论

2.1 反应过程监测及结构表征

本实验采用水杨醛和对二苯胺的亲核加成反应合成目标产物DSSPh。反应起初是一个深棕色的溶液，随着反应的进行逐渐析出橙红色固体，沉淀量随时间逐渐增加。如图5所示，反应过程用TLC板进行监测，展开剂选择石油醚和乙酸乙酯($V_{\text{石油醚}} : V_{\text{乙酸乙酯}} = 8 : 1$)，每张TLC板中从左至右分别为对苯二胺、水杨醛和反应液。分析可知，10 min已有产物点生成；30 min对苯二胺点完全消失，反应结束。重结晶后可以得到纯净的产物，称重后计算产率约为70%。值得注意的是，该反应也可在室温下进行，反应时间会相应地有所延长，可根据具体实际情况选择反应温度。对产品进行核磁共振谱分析，结果如图6所示，核磁数据如下： ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 13.07 (s, 2H), 9.04 (s, 2H), 7.72–7.63 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.60–7.51 (s, 4H), 7.48–7.37 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H), 7.06–6.94 (t, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H)。

DSSPh的红外光谱如图7所示， 3455 cm^{-1} 处产生的宽峰为DSSPh分子上羟基的伸缩振动峰， 1632 cm^{-1} 的吸收归为分子中的亚胺结构的伸缩振动吸收峰，波数在 $1456\text{--}1625 \text{ cm}^{-1}$ 间的几个峰可归为苯环的特征吸收峰。

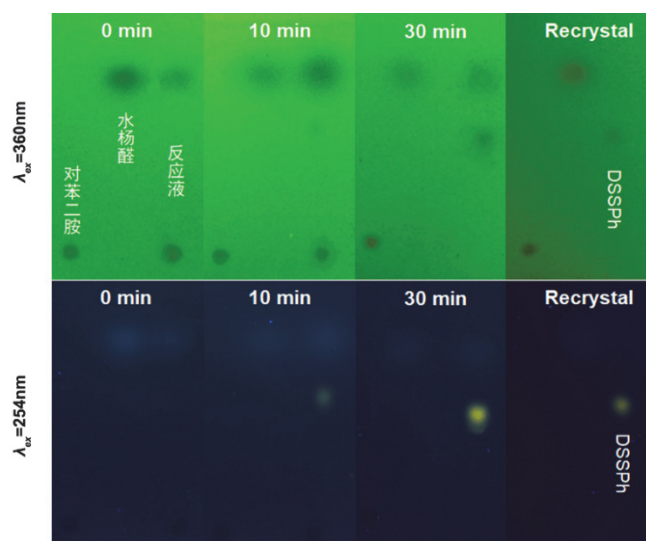


图5 反应过程中TLC板监测

上面4张板为254 nm紫外灯照射下的照片；下面4张板为365 nm紫外灯照射下的照片

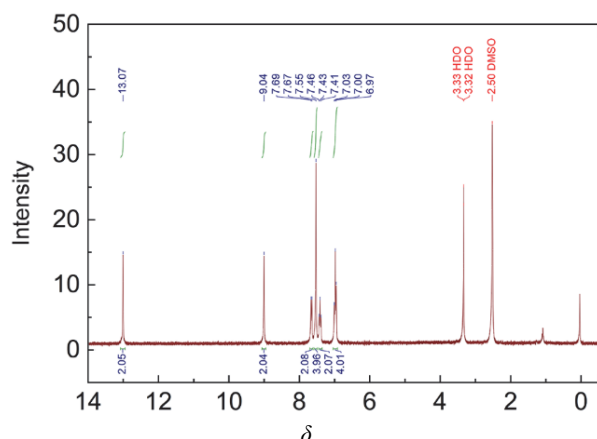


图6 DSSPh分子的核磁共振氢谱

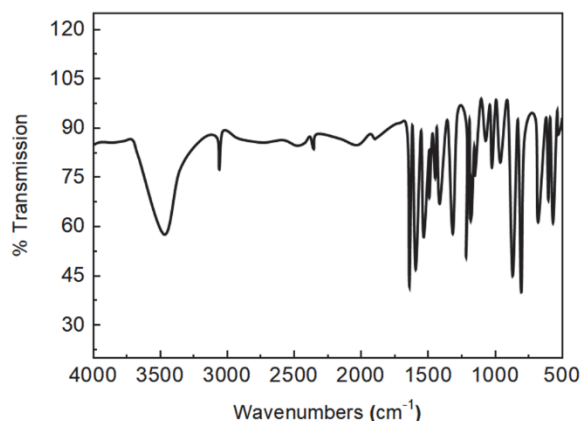


图7 DSSPh分子的红外吸收光谱

2.2 DSSPh的基本光学性质及AIE性质

首先用紫外-可见分光光度计扫描DSSPh的DMSO溶液的吸收光谱。如图8a所示,该分子在DMSO中的最大吸收约为330 nm, 同时在425 nm处也存在一个较为明显的吸收。接着用荧光光谱仪测定分子的激发和发射光谱。用330 nm的激发光扫描该分子的稳态荧光光谱,发现该分子的最大发射波长约为550 nm。检测550 nm处的激发波长,获得了该分子的激发光谱,从图8a中可知最大激发波长约为410 nm,并用此波长作为后续实验的激发波长。该分子是一种典型的ESIPT分子,具有大的Stokes位移(约140 nm),这主要得益于分子的特殊结构。

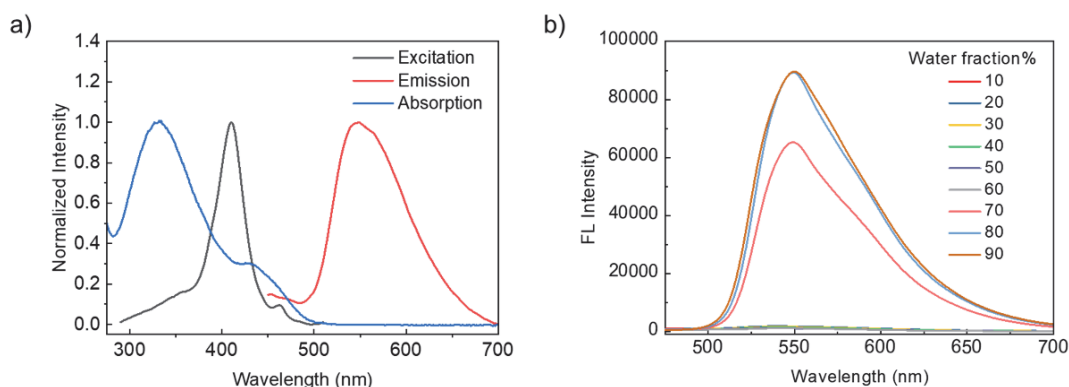


图8 (a) DSSPh分子的吸收、激发及发射光谱; (b) DSSPh分子的AIE特性

电子版为彩图,下同

如图8b所示,由于DMSO是DSSPh分子的良溶剂,该分子在DMSO中仅发出微弱的荧光。尽管水是分子的不良溶剂,但当水含量小于70%时,荧光强度基本不变,这是由于分子中羟基的存在,赋予了分子一定的亲水能力。但当水含量达到70%时,荧光明显变强,并随着水含量的继续提高而持续增强。当水含量达到80%时,荧光强度不再增强。以上结果证明该分子具有显著的AIE特性。

2.3 DSSPh的酸碱刺激响应性能

由于DSSPh分子是一个具有ESIPT性质的荧光小分子,而ESIPT发光过程极容易受到酸碱度、温度等条件的影响,因此对其酸碱刺激响应能力进行了探究。将分子加入到不同pH的缓冲溶液中,测定不同pH下溶液的荧光光谱变化。如图9a所示,溶液荧光光谱的变化趋势大致可分成三段,即 $\text{pH} < 5.2$, $5.2 < \text{pH} < 7.0$, $\text{pH} > 7.0$ 。为进一步分析变化过程,对不同pH范围的荧光光谱进行了拆分,得到了9b、9c和9d三幅图像。从图9b中可知,在 $\text{pH} = 3-5.2$ 之间,荧光强度随着溶液pH的降低也逐渐

下降。其原因为该分子是一个AIE分子，当溶液酸性较强时，分子中的N原子质子化，增加了分子的水溶性，导致分子在水溶液中的溶解度大幅增加并伴随着荧光猝灭现象。从图9c中可发现，在pH = 5.2–7.0范围内，随着pH增加荧光强度逐渐降低，这个可以归因为溶液 H^+ 浓度降低，抑制了ESIPT过程。而当pH > 7.0时，分子中的羟基失去质子，ESIPT过程进一步被抑制，550 nm处的荧光逐渐猝灭，而470 nm处出现一个新的荧光峰，并随着pH的增加而逐渐增强，表现出明显的荧光比率性质。基于上述分析可知，该分子是一种对酸碱变化极为敏感的荧光材料，具有检测溶液中酸碱度的潜力。

为了更加直观地观察DSSPh分子对酸碱的刺激响应现象，接下来选取了pH为3、5.2、11的DSSPh分子溶液，用365 nm紫外灯照射，观察其荧光变化(图10)。发现pH = 3时几乎不发出荧光，pH = 5.2时发出黄色荧光，pH = 11时发出绿色荧光。与上述荧光光谱结果一致。

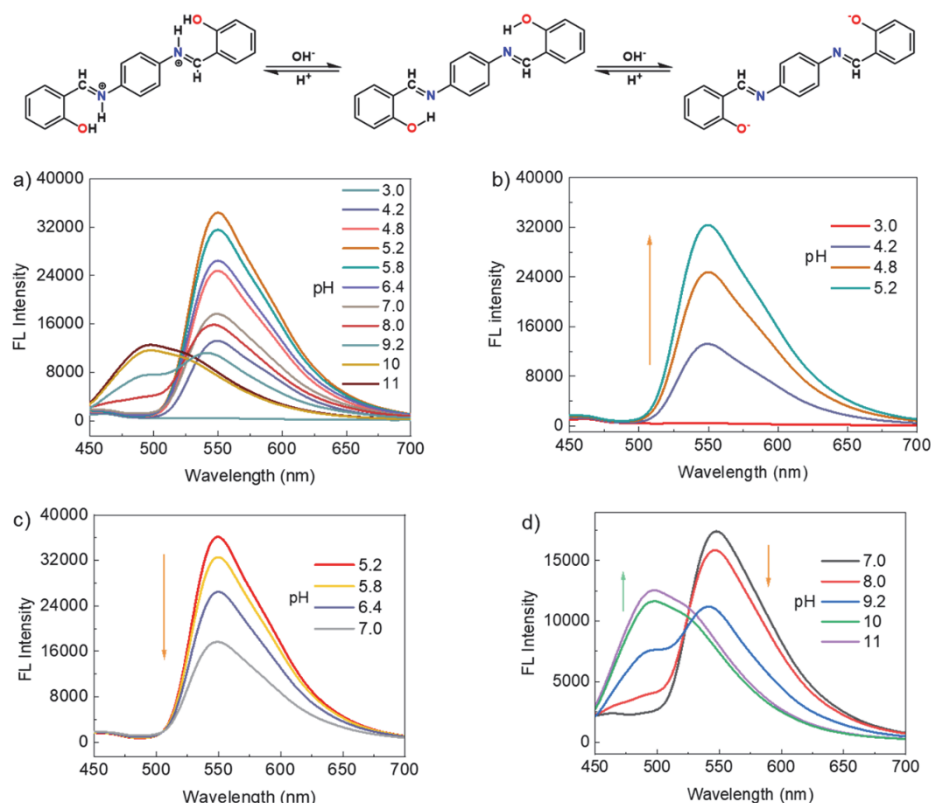


图9 DSSPh分子在不同pH条件下的发射光谱

(a) pH = 3.0–11; (b) pH = 3.0–5.2; (c) pH = 5.2–7.0; (d) pH = 7.0–11

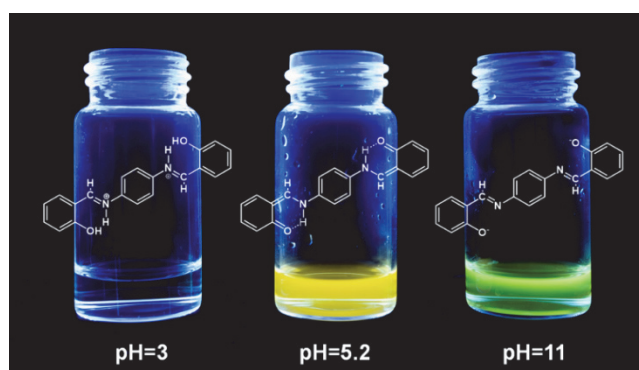


图10 DSSPh分子在不同pH条件下的结构和荧光照片

在具体的实验教学中可根据具体情况,在三个pH响应范围中调控部分pH进行上述实验。如果学时有限也可以只选择pH为3、5.2、11三个pH条件进行荧光比色观察。

3 结语

1) 本实验通过一个简单的亲核反应,合成了一种具有螺旋桨结构的小分子荧光探针1,4-二-(2-苯酚基甲亚氨)基苯。反应在0.5 h内即可完成,并能通过TLC板检测反应过程,重结晶后产率高达70%。通过核磁共振氢谱和红外光谱确定了其分子结构。在对其光物理性质探究过程中发现,该分子具有较大的斯托克斯位移(约140 nm),并表现出明显的聚集诱导发光性质。随着pH的逐渐升高,溶液的荧光表现出由无到有(550 nm)再到变色(470 nm)的现象,发光性质变化明显,易于观察和测定。

2) 实验操作简便、现象明显、趣味性强,可激发学生浓厚的化学兴趣和对科研的亲近感。本实验包含材料制备分离(1.5 h)、材料表征(2 h)和性能探究(4.5 h)三个部分,有效地结合了有机化学、仪器分析、分析化学的实验内容。实验整合了有机化学和分析化学等多学科实验操作以及现代化仪器表征分析方法,且在教学中融入最新的科研进展,具有创新性和开放性,实现了教学与科研的完美对接。

4 创新性

- 1) 将实验教学与有机发光材料领域的最新前沿研究成果有机融合。
- 2) 反应过程不使用有毒或危险性药品试剂,充分体现绿色合成的策略。
- 3) 实验操作紧凑、色彩变化丰富、重现性好,利于激发实验热情。

参 考 文 献

- [1] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; *et al. Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [2] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- [3] Yan, D.; Wu, Q.; Wang, D.; Tang, B. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *60*, 15724.
- [4] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [5] Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429.
- [6] Weller, A. *Naturwissenschaften* **1955**, *42*, 175.
- [7] Weller, A. *Elektrochem.* **1956**, *60*, 1144.
- [8] Sedgwick, A. C.; Wu, L.; Han, H.-H.; Bull, S. D.; He, X.-P.; James, T. D.; Sessler, J. L.; Tang, B. Z.; Tian, H.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8842.
- [9] Zhou, P. W.; Han, K. L. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1681.
- [10] Song, Z.; Kwok, R. T. K.; Zhao, E.; He, Z.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Liu, B.; Tang, B. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17245.
- [11] Biswas, S.; Mengji, R.; Barman, S.; Venugopal, V.; Jana, A.; Singh, N. D. P. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 168.
- [12] Tsutsui, Y.; Zhang, W.; Ghosh, S.; Sakurai, T.; Yoshida, H.; Ozaki, M.; Akutagawa, T.; Seki, S. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1902158.
- [13] 李嘉梁, 汪博宇, 付薪宇, 宋志光, 朱万春, 范勇, 马强, 郭玉鹏. *大学化学*, **2020**, *35* (4), 60.
- [14] 赵梦龙, 苑岱雷, 叶梓, 房芳, 于月娜. *大学化学*, **2022**, *37* (5), 2109108.