

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202304012

www.dxhx.pku.edu.cn

有机小分子荧光材料的前生今世

王志超, 俞京含, 吕萍*

浙江大学化学系, 杭州 310027

摘要: 近年来, 有机发光二极管(OLED)显示屏随着智能手机的普及, 逐渐被大众熟知, 而用以制备OLED发光显示层的有机荧光材料, 其研发过程也吸引了更多研究者的视线。本文按照时间顺序, 对有机小分子荧光领域几个重要的发现进行了回顾, 以通俗易懂的语言介绍了有机小分子荧光材料的发展过程及一些相关概念。

关键词: 荧光; 磷光; 有机荧光材料; 荧光生色团; 聚集诱导荧光

中图分类号: G64; O6

A Brief Introduction to Organic Fluorescent Materials

Zhichao Wang, Jinghan Yu, Ping Lu *

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.

Abstract: In recent years, organic light-emitting diode (OLED) displays have gradually become familiar to the public with the popularity of smartphones, and the research of organic fluorescent materials used to prepare OLED light-emitting layers has attracted the attention of more researchers. In this paper, several milestone discoveries in the field of organic fluorescence are reviewed in the chronological order, and the development of organic fluorescent materials and some related concepts are also introduced.

Key Words: Fluorescence; Phosphorescence; Organic fluorescent materials; Fluorescent groups; Aggregation-induced emission

荧光现象在日常生活中十分常见, 如荧光防伪印可用于纸币的防伪, 洗衣液中的荧光物质使得洗过的衣物在日光下显得更加光鲜亮丽, 大家每天数小时地刷着手机, 手机显示屏的制作材料也正是能发荧光的有机物质。可以说, 我们的生活已经离不开荧光材料。此外, 对荧光材料与荧光技术的使用也正成为重要的科研手段, 例如获得2008年诺贝尔化学奖的绿色荧光蛋白的发现与获得2014年诺贝尔化学奖的超分辨率荧光显微技术, 前者使得研究者们能够直接观测到之前无法观测的生物化学过程, 而后者则将光学显微成像技术的极限拓展到了纳米尺度, 为相关领域的发展提供了重要的技术支持。在所有的荧光材料中, 有机小分子荧光材料有着化学修饰性强、合成成本低、荧光发射范围广、易于提纯、无重金属污染等优点, 相较于无机荧光材料及含有重金属的荧光材料, 有着更大的成本优势, 且更加环保。那么, 有机荧光材料是如何一步步发展到今天, 并进入每个人的生活呢?

收稿: 2023-04-03; 录用: 2023-04-26; 网络发表: 2023-06-08

*通讯作者, Email: pinglu@zju.edu.cn

1 古时候人们对荧光现象的观察

在我国，古时候的人们就已经注意到，一些物质具有所谓“冷发光”的现象，如萤火虫发出的“萤火”、鱼鳞堆积发出的“鳞火”以及腐败动植物尸体发出的“鬼火”等。虽然古时候的人们并不了解这些发光现象背后的原理，甚至误将萤火虫当作由腐草转变而来的虫子(所谓腐草为萤)，但这一类不会发出火焰的光源还是被聪明的古人们利用了起来。早在西汉时期的《淮南万毕术》中就有将萤火虫收集入羊皮或动物膀胱中，用来照明的记录。除此之外，明朝郎瑛的《七修类稿》中还有渔夫将放有萤火虫的猪膀胱置于水中捕鱼的记载。但是，在很长的一段时间内，人们并不清楚这一现象产生的原因。

我国历史上对产生这一现象的详细描述，最早可以追溯至西晋时期，当时的文学家张华所著《博物志》记载：“斗战死人之处，其人与血积年化为磷。磷着地及草木如霜露，略不可见。行人或有接触者，着人体便有光，拂拭便分散无数愈甚，有细咤声如炒豆，唯静住良久乃灭。”而北宋时期的科学家沈括在其所著的《梦溪笔谈》中则详细记录了在煮咸鸭蛋时的发光现象：“予昔年在海州，曾夜煮盐鸭卵，其间一卵，烂然通明如玉，荧荧然屋中尽明，置之器中十馀日，臭腐几尽，愈明不已。”这是人类主动获取荧光的一次成功的尝试。国外科学史中对这一现象也有记载，其中最早的记录可追溯至1565年，西班牙科学家Monardes在其所著《医学史》(*Historia Medicinal*)中的记录，他发现一种被称为“肾木”(Lignum nephriticum)的木材会发出奇妙的“蓝色乳光”。

现在的我们了解到，萤火虫、鸭蛋黄的荧光来自于同一种有机化合物——荧光素(Fluorescein)，而肾木中的荧光现象则来自于另一种有机化合物——玛塔琳(Matlaline) (图1)，可见，在人们还没有“荧光”这一概念时，便已经对有机荧光材料开始了探究。

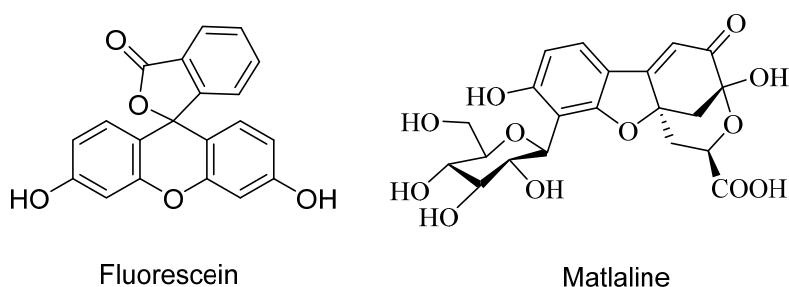


图1 荧光素和玛塔琳的分子结构

2 荧光概念的提出

虽然前人对荧光现象已经有了详细的描述，但直到1852年，荧光这一概念才被真正提出。Stokes在观察叶绿素(Chlorophyll)与奎宁(Quinine)这两个有机化合物在溶液中的荧光现象时，惊奇地发现它们射出光的波长要比入射光的波长更长^[1]。我们知道，光在发生反射、折射、散射等现象时，并不会改变颜色，即波长，而这两个有机物溶液的射出光相较于入射光却发生了红移，说明物质在吸收入射光之后，发射出了一种新的光。根据萤石(Fluorite)——这种紫外灯下会发光的矿物——的名字，Stokes将这种现象命名为荧光(Fluorescence)。从此，荧光现象逐渐揭开了它的神秘面纱，人们对荧光现象开始进行科学的研究，并对荧光产生的机理进行了探索。

20世纪初，随着自然科学爆炸式的发展，人们研究荧光现象的理论与设备条件也越来越丰富。1931年，Kautsky发现，一些荧光分子不仅仅可以发出荧光，同时还能发射出比荧光能量低，但更为持久的一种光^[2]，由于荧光通常在入射光消失后会立刻消失，所以这种光与荧光不同，寿命更长，被称为磷光(Phosphorescence)。生活中常见的一些发光现象，如夜明珠及一些开关上的夜视按键等可以长时间发光的现象则均是磷光。在此基础上，1933年，Jablonski依据当时量子论的研究成果，提出基态(Ground state)的荧光分子吸收紫外光的能量后，电子会跃迁至更高的能级，成为激发态(Excited

state)的荧光分子,电子在跃迁回基态时会发出荧光^[3]。此外,Jablonski认为基态和激发态之间至少还存在一个“亚稳态能级”,使荧光分子产生磷光发射(1944年该状态被Lewis和Kasha等确认为三线态激发态^[4])。为更加清楚地描述这些过程,Jablonski使用“能级图”来描述荧光分子吸收和发射以及各个能级间转换的行为。自此,对研究者们来说,对荧光产生原理的探索之路不再是一团迷雾,而最初只有基态、亚稳态、激发态三个能级的Jablonski能级图,随着研究者对荧光现象研究的深入,其内容也逐渐丰富了起来(图2)。

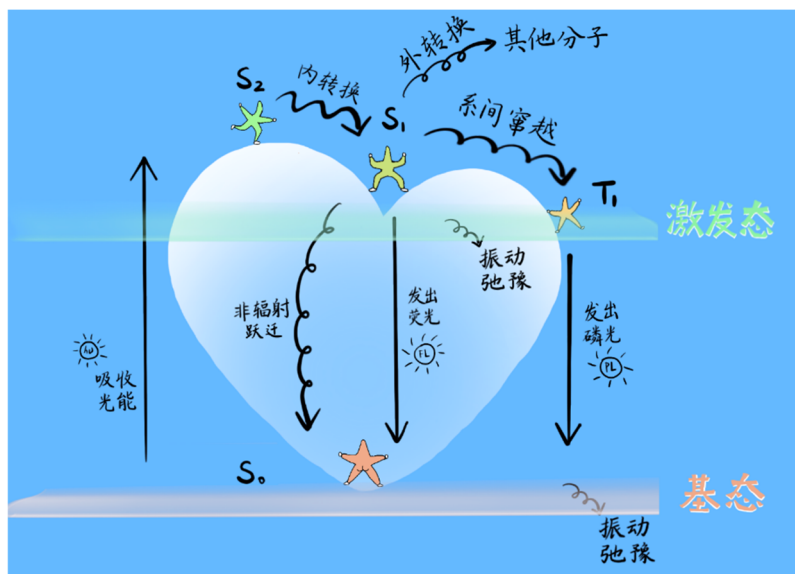


图2 Jablonski “能级图”

Jablonski “能级图”展示了荧光分子受激发后的各种能量转化的行为:当荧光分子吸收特定波长的光后,分子会从基态(通常为单线态,用 S_0 表示)变为单线态激发态 S_n ($n \geq 1$),当分子从单线态激发态跃迁回基态后,会以光子的形式释放能量,若辐射出的光的波长在可见光区就是荧光发射,这个过程就叫做辐射跃迁(Radiative transition)。除此之外,分子会通过内转换(Internal conversion)、外转换(External conversion)、振动弛豫(Vibrational relaxation)等途径发生非辐射跃迁(Non-radiative transition),这些过程是将激发态的能量耗散掉,所以不发光。若分子从单线态激发态通过系间窜跃(Intersystem crossing)转变成三线态激发态 T_1 ,分子会发出磷光回到基态。

3 传统有机荧光基团

在大量的有机分子中,仅少数有荧光现象,如葱、茈等。通常来说,有机分子产生荧光需要满足一定的条件,即分子的最高电子占有轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)与最低电子未占有轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)间的能级差较小,使得电子发生 $S_0 \rightarrow S_n$ 跃迁时需要的能量小于化学键断裂的能量。而在实际情况中,由于各种非辐射跃迁的速率通常远高于辐射跃迁,即使有机分子中吸收了足够的能量,很多情况下也通过分子振动、把能量传给其他分子等种种途径耗散掉了,所以对很多有机分子来说,即使能级差满足荧光产生的条件,也没有荧光现象产生。而在可以发射荧光的有机荧光分子中,大都含有几种基本的结构,这些结构被称为荧光生色团。对于传统的有机荧光分子来说,荧光生色团的存在是产生荧光现象的必要条件。

对荧光生色团的研究始于19世纪,当时的法国化学家DuBois发现了荧光素,并在1871年,被德国化学家Baeyer成功合成,该方法使用邻苯二甲酸酐和1,3-间苯二酚反应,至今仍是合成荧光素的经典方法^[5]。1905年,Noelting和Dziewonsky又合成出另一种荧光生色团——罗丹明(Rhodamine)^[6],它

与荧光素结构类似,均具有氧蒽结构,两者是目前应用范围最广泛的荧光基团(图3)。近年来,研究者们也对其他的有机荧光生色团进行了研究,其中效果较好也较为常见的荧光生色团有香豆素(Coumarin)、萘内酰亚胺(Naphtholactam)、荧蒽(Fluoranthene)、茱四甲亚酰二亚胺(3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicdiimide)等^[7],在传统有机荧光材料领域,绝大多数的材料是上述6个荧光生色团的衍生物。

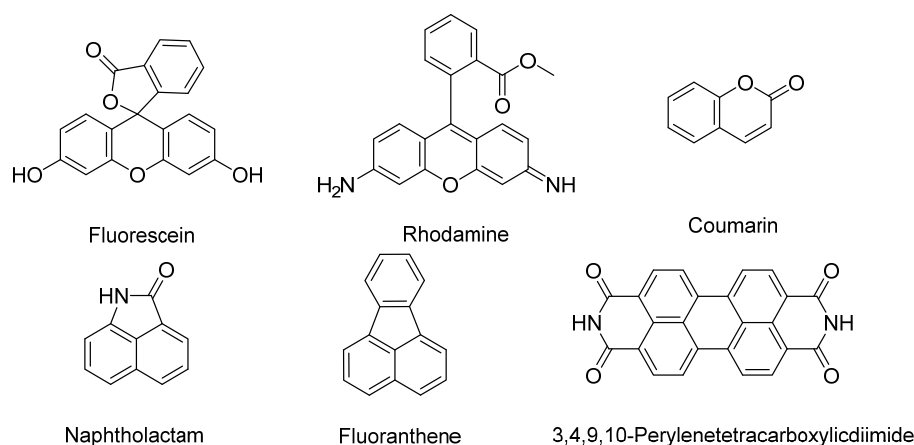


图3 6个常用荧光基团的分子结构

4 聚集导致荧光淬灭现象及聚集诱导发射现象的发现

对有机发光小分子性质的研究大都是在稀溶液状态下进行,因为在稀溶液中,荧光分子可认为相互独立、互不干扰,有助于对有机化合物分子层面的发光现象进行研究。但荧光材料的应用场景大都不是在稀溶液状态下,如前文提到的手机显示屏——有机电致发光二极管(Organic light emitting diode, OLED)等光电器件的制备就是以薄膜(Film)或晶态(Crystalline)对有机荧光材料加以应用,而在生物成像、化学传感及荧光探针等领域的应用通常是在水溶液环境下以聚集体(Aggregates)的状态加以应用^[8],因为根据图3中的分子结构可知,有机荧光分子均拥有大芳香共轭环系,具有一定的疏水性,在水溶液环境下它们将以聚集态存在^[9]。所以,为拓宽有机发光小分子在光电材料和生命科学中的应用,有必要对有机发光小分子在薄膜、晶态、聚集态等情况下的发光做进一步的研究。

但是,科学家们早就发现,有机荧光化合物在聚集态下会出现荧光淬灭的现象,即当较多有机荧光分子聚集在一起时,发出的荧光强度反而会减弱。在1970年,Briks对此现象进行了总结^[10],认为对大多数荧光生色团来说,分子结构中的大共轭环系在溶液浓度增高或形成聚集体时,分子间会出现强烈的 π - π 堆积作用,使得荧光生色团间紧密排列,从而大大增加外转换及振动弛豫等非辐射跃迁的速率,激发态的电子就无法通过辐射途径回到基态,进而导致了荧光的消失,该现象被称为聚集导致荧光淬灭(Aggregation caused quenching, ACQ)。图4展示了荧光素的ACQ现象,在逐渐提高荧光素水溶液中不良溶剂丙酮的比例时,发现当丙酮的比例逐渐升高,荧光素溶解度下降并形成聚集体后,溶液荧光会逐渐消失^[11]。这种现象极大地限制了有机荧光材料的应用。

聚集态下发荧光的无机化合物有很多^[12],而有机荧光材料则受限于ACQ现象,无法被真正投入实际应用中。转折点发生在2001年,唐本忠课题组发现多苯取代的噻咯衍生物性质与传统荧光化合物相反^[13],在溶液中没有荧光,而在聚集体中则出现了荧光发射。唐本忠课题组将这一现象称为聚集诱导发射(Aggregation-induced emission, AIE),这项工作也被认为是AIE领域的开山之作。

图5展示了六苯基噻咯(Hexaphenylsilole, HPS)的AIE现象^[11]:向六苯基噻咯四氢呋喃溶液中逐渐加入不良溶剂水,当不良溶剂比例升高至70%时,纳米颗粒状聚集体逐渐形成,出现荧光发射。随着不良溶剂含量的升高,荧光强度也逐渐增大。

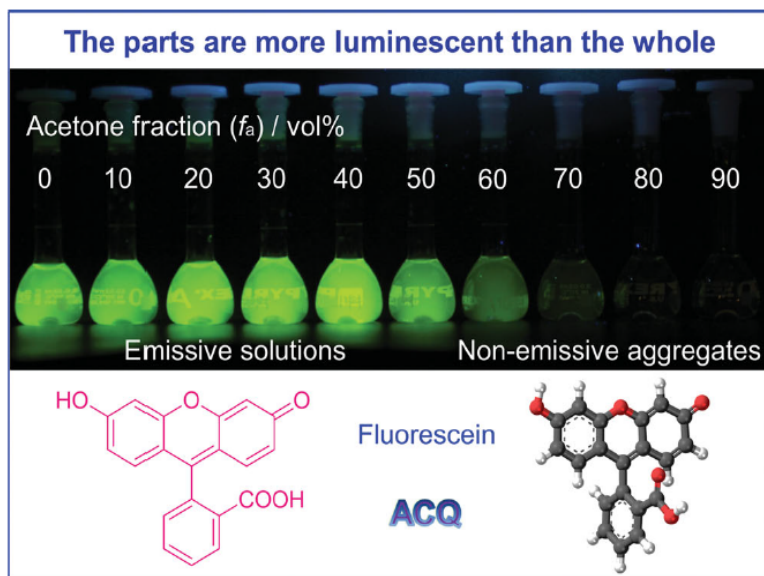


图4 荧光素的ACQ现象

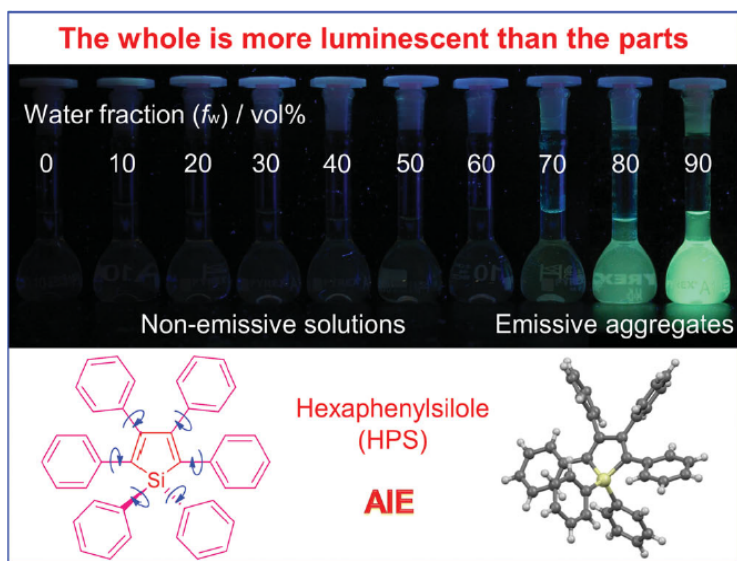


图5 六苯基噻咯的AIE现象

AIE这一概念一经提出便成为了研究热点,吸引了许多学者对其产生机理进行研究,目前,唐本忠课题组提出的分子内运动受限(Restriction of intramolecular motions, RIM)机理可以解释大多数AIE分子的聚集发光现象,被多数学者所接受^[11,14]。RIM机理认为,具有AIE性质的荧光分子大都没有很大的共轭结构,而是有许多具有位阻的小共轭结构,这些结构在稀溶液中可以自由运动,从而将激发态的能量以非辐射跃迁的形式消耗掉。但是,当溶液浓度升高或聚集体形成时,分子间的距离减小,导致位阻增大,进而使得小共轭结构的自由运动受阻,从而限制了非辐射跃迁,产生荧光辐射^[15]。

5 结语

自1853年Stokes提出荧光概念以来,到今年已过去整整170年的时光,荧光现象在人类面前渐渐褪去了其神秘的面纱,具有该现象的物质已成为一类重要的材料被人类社会所利用。而有机荧光材料因其易于修饰、合成,且荧光发射范围广的同时又无重金属污染等优点,逐渐成为荧光材料领域

的研究重点之一。AIE性质的发现,更是大大拓宽了有机荧光材料的应用面。二十多年来,AIE荧光材料已在荧光领域的各个方面得到了应用^[15],并仍在不断发展中(图6)。相信在未来,有机荧光材料的应用会更加深入人们的生活,使我们的生活更加丰富多彩。

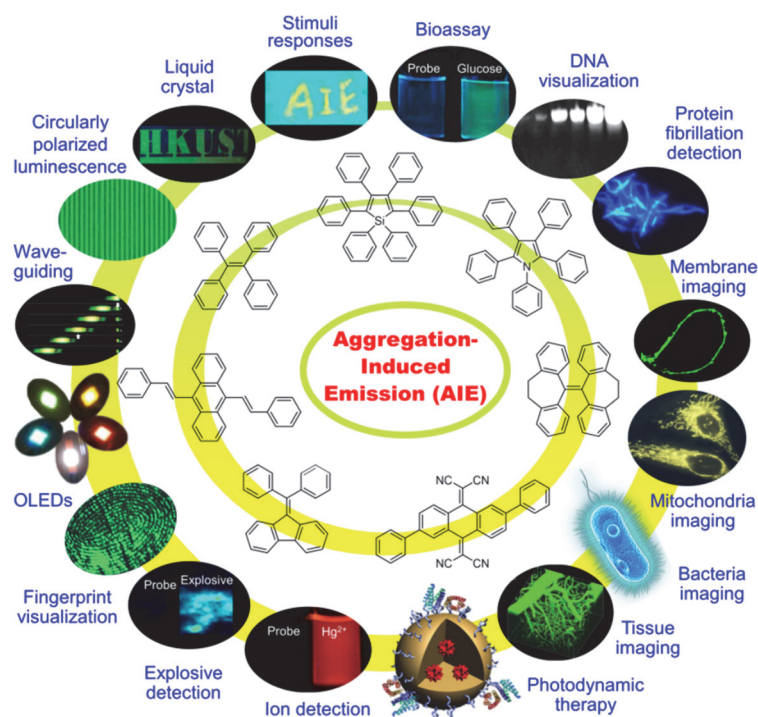


图6 AIE荧光分子的应用

参 考 文 献

- [1] Stokes, G. G. *Philos. Trans.* **1852**, 142, 463.
- [2] Kautsky, H.; Hirsch, A. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1931**, 64, 2677.
- [3] Jablonski, A. *Nature* **1933**, 131, 839.
- [4] Lewis, G. N.; Kasha, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 2100.
- [5] Lee, L. G.; Spurgeon, S. L.; Heiner, C. R.; Benson, S. C.; Rosenblum, B. B.; Menchen, S. M.; Graham, R. J.; Constantinescu, A.; Upadhyay, K. G.; Cassel, J. M. *Nucleic Acids Res.* **1997**, 25, 2816.
- [6] Noelting, E.; Dziewoński, K. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, 38, 3516.
- [7] (a) Yan, Q.; Zhou, Y.; Ni, B. B.; Ma, Y. G.; Wang, J.; Pei, J.; Cao, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5328;
(b) Sarmah, M.; Chutia, K.; Dutta, D.; Gogoi, P. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 20, 55.
- [8] Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 74.
- [9] Wang, J.; Zhao, Y.; Dou, C.; Sun, H.; Xu, P.; Ye, K.; Zhang, J.; Jiang, S.; Li, F.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5082.
- [10] Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; John Wiley and Sons Ltd.: New York, NY, USA, 1970; p. 403.
- [11] Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429.
- [12] (a) Stokes, G. G. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1853**, 143, 385;
(b) Schmidt, G. C. *Annalen der Physik* **1896**, 294, 103;
(c) Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14192.
- [13] Tang, B. Z.; Zhan, X.; Yu, G.; Sze Lee, P. P.; Liu, Y.; Zhu, D. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2974.
- [14] Liu, J.; Meng, Q.; Zhang, X.; Lu, X.; He, P.; Jiang, L.; Dong, H.; Hu, W. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1199.
- [15] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718.