

# 红光区双效发光材料 BODIPY 的 制备及其光谱性质

粟鹏<sup>1</sup>, 袁晓慧<sup>1</sup>, 晏佳莹<sup>1,2\*</sup>, 郑开波<sup>1,2\*</sup>, 王龙<sup>1,2</sup>, 张诺诺<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 三峡大学 材料与化工学院 湖北省无机非金属晶态与能源转换材料重点实验室, 湖北 宜昌 443002;  
2. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007; 3. 湖北宜美特全息科技有限公司, 湖北 宜昌 443100)

**摘要:** 通过吡啶衍生物与 1,8-萘内酰亚胺缩合及氟硼化反应, 得到 *meso* 位无取代和甲基取代的两种配体 (I、III) 及两种氟硼二吡咯 (BODIPY) 染料 (II、IV)。其结构和光学性能经 NMR、HRMS、单晶、UV-Vis 吸收光谱、荧光发射光谱和固体荧光光谱进行了表征。结果表明, *meso* 位引入甲基后配体 III 较配体 I 的固体荧光发射峰红移了 34 nm。BODIPY 染料具有较强的双效荧光 (溶液和固体荧光), 其中 BODIPY 染料 IV 的溶液和固体荧光量子产率分别高达 65.8% 和 76.3%, 其固体荧光量子产率较 *meso* 位无取代 BODIPY 染料 II (14.6%) 提高了 4.2 倍。BODIPY 染料 IV 较强的双效发光可归因于其固体堆积方式中无 C—H $\cdots\pi$  作用以及层与层之间存在的“头-尾” $\pi$ - $\pi$  堆积。不同于其他提高固态荧光的策略, 在母体 *meso* 位引入小位阻甲基的策略使 BODIPY 具有双效红光发射性能, 也丰富了双效有机发光材料的种类。

**关键词:** 红光发光; 双效荧光; 氟硼配合物; 高效固态荧光; 有机发光材料; 功能材料

中图分类号: O641.4; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1272-08

## Preparation and spectral properties of red region dual-state emission materials BODIPY

SU Peng<sup>1</sup>, YUAN Xiaohui<sup>1</sup>, YAN Jiaying<sup>1,2\*</sup>, ZHENG Kaibo<sup>1,2\*</sup>,  
WANG Long<sup>1,2</sup>, ZHANG Nuonuo<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China; 2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, Hubei, China; 3. Hubei Yimeite Holographic Technology Co., Ltd., Yichang 443100, Hubei, China)

**Abstract:** Two *meso*-unsubstituted ligands (I, III) and two methyl group substituted *N,N*-fluoroborate complex (BODIPY) dyes (II, IV) were synthesized from condensation and coordination reactions of indole derivatives and 1, 8-naphthalenimide. The structures and spectral properties of products obtained were characterized by NMR, HRMS, single crystal, UV-Vis absorption spectrum, fluorescence emission spectrum and solid fluorescence spectrum. The results indicated that the introduction of methyl group at *meso*-position made the solid emission spectra of ligand III red-shift 34 nm compared with that of ligand I. BODIPY dyes displayed high intensity fluorescence in dual state (solution state and solid state), especially, the corresponding fluorescence quantum yields of IV were as high as 65.8% and 76.3%, with solid fluorescence quantum yield 4.2 times higher than that of II (14.6%). The excellent optical properties of IV could be attributed to the absence of C—H $\cdots\pi$  interaction and different "head to tail"  $\pi$ - $\pi$  stacking between layers. Different from other strategies in solid-state fluorescence improvement, the strategy of

收稿日期: 2022-09-28; 定用日期: 2022-12-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220885

基金项目: 国家自然科学基金 (22108157); 国家级 111 引智基地 (D20015)

作者简介: 粟鹏 (1996—), 男, 硕士生。联系人: 晏佳莹 (1986—), 女, 副教授, 硕士生导师, E-mail: 623819379@qq.com; 郑开波 (1980—), 男, 副教授, 硕士生导师, E-mail: 786782425@qq.com; 张诺诺 (1986—), 男, 副教授, 硕士生导师, E-mail: nnzhang2015@ctgu.edu.cn。

introducing small steric methyl group in the parent *meso* site made BODIPY exhibit dual-effect red light emission performance, and enriched the types of dual-effect organic luminescent materials as well.

**Key words:** red luminescence; dual effect fluorescence; fluoroborate complexes; efficient solid fluorescence; organic light-emitting materials; functional materials

传统有机荧光染料通常在溶液中以单分子状态存在,表现出强烈的溶液荧光,被广泛地应用于生物荧光成像和化学传感<sup>[1-6]</sup>等领域。而在固体状态下,由于染料分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积作用,表现出弱荧光或无荧光现象,极大地限制了染料固体的应用。科学家通过分子运动受限等策略,使染料在固体状态下仍具有荧光发射现象,弥补了传统荧光染料在固体状态下不发光的缺陷<sup>[7-9]</sup>。但是,在溶液和固体状态下,多数染料的荧光发射呈现此消彼长的现象,不能满足生物领域等对荧光染料性能的要求<sup>[10-13]</sup>。因此,双态发光染料的合成逐渐成为研究热点。

近年来,科学家们研发出多类双态发光染料<sup>[14-22]</sup>。其中,氟硼二吡咯(BODIPY)荧光染料因具有易修饰的母环结构和优异的光学性质得到了人们的广泛研究<sup>[23-24]</sup>。如图 1 所示,2017 年, QI 等<sup>[25]</sup>在 *O,O*-氟硼配合物周环引入四苯乙烯基和二甲氨基制备得到 TPEDKBF<sub>2</sub>DMeA,认为固体的堆积方式影响了固体的发光性能;2019 年, DUAN 等<sup>[26]</sup>认为, PhMe<sub>3</sub>-BODIPY 的固体荧光量子产率远高于 Me-BODIPY,

母体的 *meso* 位引入大位阻基团对固体荧光量子产率的调节非常重要;同年,本课题组发现, BODIPY 类固体荧光分子晶体状态下呈现 V 形交叉排列<sup>[27]</sup>;2021 年, WANG 等<sup>[28]</sup>和 NI 等<sup>[29]</sup>认为,大位阻基团的引入有利于固体荧光的产生(DB1~3、TPEBF),后者亦可高选择性和高灵敏度地检测苦味酸;2022 年, LIU 等<sup>[30]</sup>在 *N,O*-氟硼配合物母体上引入较大位阻的苯并吡唑基制得产物 HN4,其固体荧光量子产率高达 68%。为了构建高效的双态发光氟硼类染料,需在母体上引入大位阻基团,用于抑制其在固体状态的分子间作用。

本文先通过吡啶衍生物与 1,8-萘内酰亚胺发生缩合反应,再经氟硼化反应,分离得到两种配体(I、III)和两种 BODIPY 染料(II、IV),并通过核磁、高分辨质谱、单晶、紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱和固体荧光光谱对配体和 BODIPY 染料的结构和光学性能进行了表征。研究了 *meso* 位甲基对配体和 BODIPY 染料光学性能的影响,有望为双态发光材料的设计合成提供基础和理论依据。

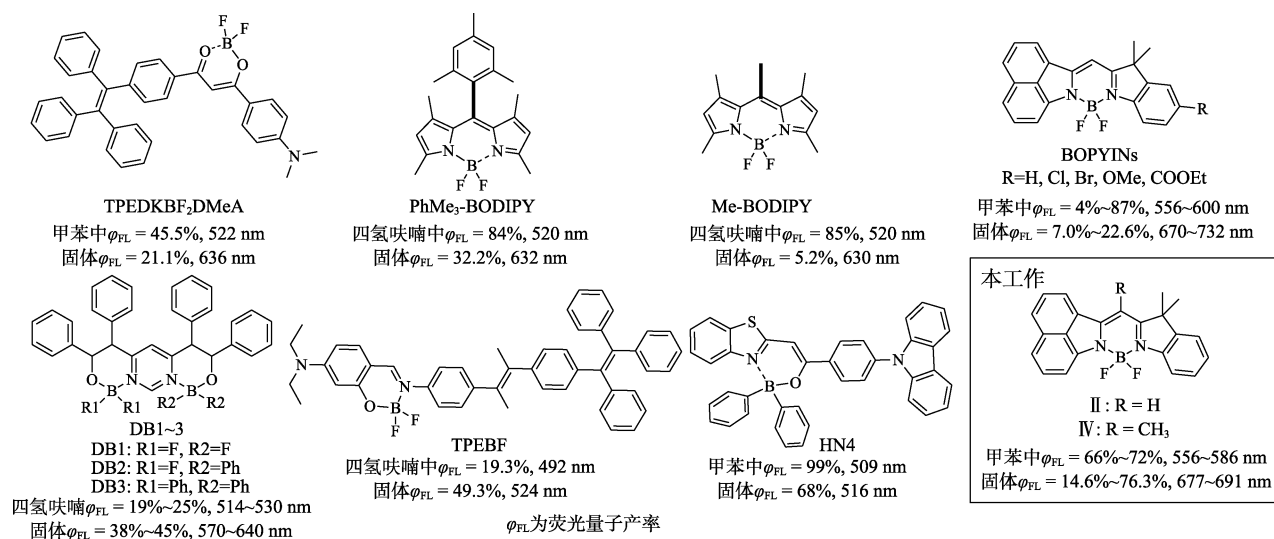


图 1 双效荧光染料<sup>[25-30]</sup>

Fig. 1 Dual-state emission dyes<sup>[25-30]</sup>

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甲基异丙基酮、三乙胺(TEA)、三氟化硼乙醚(BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>)、苯肼盐酸、1,8-萘内酰亚胺,分析纯,安徽泽升科技有限公司;氢氧化钠、氯化钠、三氯

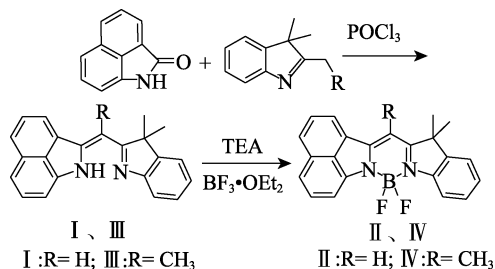
氧磷(POCl<sub>3</sub>)、无水硫酸钠、石油醚,分析纯,武汉格奥化学技术有限公司;二氯甲烷、甲苯、乙酸乙酯,分析纯,天津富宇精细化工有限公司;柱层析硅胶(300~400目)、GF254 硅胶板,青岛海洋化工厂分厂;碱性氧化铝,上海麦克林生化科技有限公司。

Bruker-400 核磁共振波谱仪、Xcalibur Eos X 射

线单晶衍射仪, 德国布鲁克公司; LTQ FT Ultra 高分辨质谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; Shimadzu UV-2600 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津制作所; HITACHI F-4600 型荧光分光光度计, 日本株式会社日立制作所; 爱丁堡 FS5 型发光光谱仪, 英国爱丁堡仪器有限公司。

## 1.2 方法

化合物 I~IV 的合成路线如下所示:



### 1.2.1 配体 (I) 的合成

向 50 mL 圆底烧瓶中, 依次加入 1,8-萘内酰亚胺 169.0 mg (1 mmol)、2,3,3-三甲基吡啶 191.0 mg (1.2 mmol)、甲苯 (20 mL), 升温至 120 °C 后, 立即向上述体系中加入 1.160 mL (5 mmol) 三氯氧磷, 恒温回流反应 2.5 h, TLC (薄层色谱法) 实时监测反应进程, 待反应充分后, 冷却至室温, 利用饱和氢氧化钠溶液将反应液中和至 pH=7, 用二氯甲烷进行萃取, 有机相通过饱和食盐水洗涤 3 次, 无水硫酸钠干燥后, 减压去除溶剂, 最后经层析硅胶柱 [洗脱剂为  $V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 15 : 1 : 1$ ] 纯化, 旋蒸后得到橙红色固体 I 176.0 mg, 产率为 56.6%。化合物 I 为 Z-2-[(3,3-二甲基-3H-吡啶-2-基)亚甲基]-1,2-二氢苯并[c,d]吡啶。<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 11.30 (s, 1H), 8.13 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 7.89 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.69 (t, 1H), 7.54 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.43 (dd,  $J = 15.1$ 、7.9 Hz, 2H), 7.38 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.30 (td,  $J = 7.6$ 、1.0 Hz, 1H), 7.16~7.09 (m, 2H), 6.52 (s, 1H), 1.39 (s, 6H)。<sup>13</sup>CNMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 184.1, 154.6, 148.9, 144.4, 142.3, 132.7, 130.2, 129.5, 128.7, 127.6, 127.2, 126.1, 123.8, 121.5, 120.1, 118.4, 117.4, 105.2, 87.8, 51.8, 23.8。HRMS (ESI),  $m/z$ : Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>: 实测值 311.1548, 理论值 311.1555。

### 1.2.2 BODIPY 染料 (II) 的合成

向 50 mL 圆底烧瓶中, 依次加入化合物 I 310.0 mg (1 mmol)、甲苯 (15 mL), 升温至 120 °C 后, 立即向混合液中加入三乙胺 975  $\mu$ L (7.2 mmol) 和三氟化硼乙醚 1.20 mL (9.5 mmol), 恒温回流反应 0.5 h, TLC (薄层色谱法) 实时监测反应进程, 待充分反应后, 冷却至室温, 减压去除溶剂, 经层

析硅胶柱 [洗脱剂为  $V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 15 : 2 : 1$ ] 纯化, 旋蒸后得到深红色固体 II 162.2 mg, 产率为 45.3%。化合物 II 为 Z-1-(二氟硼基)-2-[(3,3-二甲基-3H-吡啶-2-基)亚甲基]-1,2-二氢苯并[c,d]吡啶。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 8.43 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 8.24 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.88 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.67 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.58 (t,  $J = 7.8$  Hz, 3H), 7.41 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.25 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 1.55 (s, 6H)。<sup>13</sup>CNMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 177.4, 157.3, 143.5, 142.1, 141.3, 131.5, 130.3, 129.6, 129.6, 129.4, 128.2, 126.1, 125.7, 124.7, 122.7, 122.2, 114.8, 112.4, 85.0, 48.7, 25.2。HRMS (ESI),  $m/z$ : Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>: 实测值 359.1537, 理论值 359.1530。

### 1.2.3 配体 (III) 的合成

向 50 mL 圆底烧瓶中, 依次加入 1,8-萘内酰亚胺 169.0 mg (1 mmol)、2-乙基-3,3-二甲基吡啶 207.6 mg (1.2 mmol)、甲苯 (20 mL), 升温至 120 °C 后, 立即向上述体系中加入 1.160 mL (5 mmol) 三氯氧磷, 恒温回流反应 2.5 h, TLC (薄层色谱法) 实时监测反应进程, 待反应充分后, 冷却至室温, 利用饱和氢氧化钠溶液将反应液中和至 pH=7, 用二氯甲烷进行萃取, 有机相通过饱和食盐水洗涤 3 次, 无水硫酸钠干燥, 减压去除溶剂, 最后利用碱性氧化铝经柱层析 [洗脱剂为  $V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 20 : 1 : 1$ ] 纯化, 旋蒸后得到橙红色固体 III 149.1 mg, 产率为 46.0%。化合物 III 为 Z-2-[1-(3,3-二甲基-3H-吡啶-2-基)亚乙基]-1,2-二氢苯并[c,d]吡啶。<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 13.08 (s, 1H), 7.94 (dd,  $J = 13.2$ 、7.7 Hz, 2H), 7.74 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.56 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.50 (t, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.40 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.30 (td,  $J = 7.6$ 、1.1 Hz, 1H), 7.15 (dd,  $J = 9.9$ 、3.8 Hz, 2H), 2.56 (s, 3H), 1.59 (s, 6H)。<sup>13</sup>CNMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 184.0, 152.5, 147.1, 145.9, 141.6, 141.6, 132.8, 130.3, 129.2, 128.9, 127.6, 126.8, 126.1, 124.4, 124.3, 121.1, 118.4, 116.7, 104.6, 102.1, 53.1, 23.5, 15.3。HRMS (ESI),  $m/z$ : Calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>: 实测值 325.1705, 理论值 325.1708。

### 1.2.4 BODIPY 染料 (IV) 的合成

向 50 mL 圆底烧瓶中, 依次加入化合物 III 324.0 mg (1 mmol)、甲苯 (15 mL), 升温至 120 °C 后, 立即向混合液中加入三乙胺 975  $\mu$ L (7.2 mmol) 和三氟化硼乙醚 1.20 mL (9.5 mmol), 恒温回流反应 0.5 h, TLC (薄层色谱法) 实时监测反应进程, 待充分反应后, 冷却至室温, 减压去除溶剂, 经层析硅胶柱 [洗脱剂为  $V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 20 : 2 : 1$ ] 纯化, 旋蒸后得到深红色固体 IV 82.2 mg, 产率为 22.1%。化合物 IV 为 Z-1-(二氟硼基)-2-[1-(3,3-二甲基-3H-吡啶-2-基)亚乙基]-1,2-二氢苯并[c,d]吡啶。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 8.35 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 8.26 (d,  $J = 8.1$  Hz,

1H), 7.89 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.81 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.71 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.65 ~ 7.54 (m, 3H), 7.39 (td,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.25 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 2.62 (s, 3H), 1.71 (s, 6H)。

$^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ : 178.6, 145.4, 142.9, 141.4, 133.4, 133.2, 128.5, 125.8, 123.9, 123.6, 122.3, 121.4, 112.5, 111.4, 110.8, 97.7, 57.0, 53.9, 45.8, 33.0, 25.2, 8.7, 8.3。HRMS (ESI),  $m/z$ : Calcd. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BN}_2\text{F}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 实测值 373.1688, 理论值 373.1695。

### 1.3 光谱测试

#### 1.3.1 液体紫外吸收光谱及荧光发射光谱测试

将化合物分别溶于甲苯、二氯甲烷、丙酮、乙腈和二甲基亚砜配成浓度为  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 的待测溶液。UV-2600 型紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计的光谱扫描范围分别为 400~700 和 450~800 nm, 取待测液最大吸收波长作为测定荧光光谱的激发波长, 荧光分光光度计的光谱带宽为  $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ 。分别对所有待测溶液进行 UV-Vis 吸收光谱和荧光发射光谱测试。选择荧光素 (无水乙醇,  $\phi = 0.95\%$ ) 和罗丹明 B (无水乙醇,  $\phi = 0.97\%$ ) 分别作为化合物 I、II、III 和 IV 的标准参比样品, 用相对荧光量子产率法, 按下式计算待测溶液的荧光量子产率。

$$\phi_u = \frac{n_u^2}{n_s^2} \cdot \frac{A_s}{A_u} \cdot \frac{F_u}{F_s} \cdot \phi_s$$

式中:  $\phi_u$  为待测溶液的荧光量子产率, %; u 代表待测溶液; s 代表标准参比样品溶液;  $n$  为折光率;  $A$  为吸光度;  $F$  为荧光发射光谱中最强峰面积。

#### 1.3.2 固体荧光发射光谱测试

荧光分光光度计更换为固体仓, 将化合物置于石英样品夹片中测定其荧光发射光谱。设置仪器光栅带宽为  $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ , 扫描范围为 350~800 nm。

#### 1.3.3 固体荧光发射强度及寿命测试

发光光谱仪更换为固体仓, 测定其固体荧光量子产率和荧光寿命。激光器设置为 375 nm, 进光狭缝宽度设置为 3 nm。

#### 1.3.4 单晶的制备

取 1 mg 化合物 I~IV 溶解于 1.0 mL 二氯甲烷中, 用 0.1 mL 正己烷作不良溶剂进行重结晶, 利用两相扩散法得到对应的晶体结构。

#### 1.3.5 量子化学计算方法

所有计算采用密度泛函理论 (DFT) 和含时密度泛函理论 (TDDFT)、Gaussian 16 量子化学程序包进行。为了模拟溶剂环境, 采用积分连续介质 (IEFPCM) 溶剂模型, 选用甲苯为溶剂进行计算, 所有初始结构均从单晶数据中导出。用 DFT 法, 在 B3LYP/6-311G(d,p) 基组下优化分子及其二聚体的基态结构。在优化的基态结构上, 使用 TDDFT-D3 矫正方法, 优化二聚体的激发态<sup>[31]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液体和固体光学性能分析

配体 (I、III) 和 BODIPY 染料 (II、IV) 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱如图 2 所示。

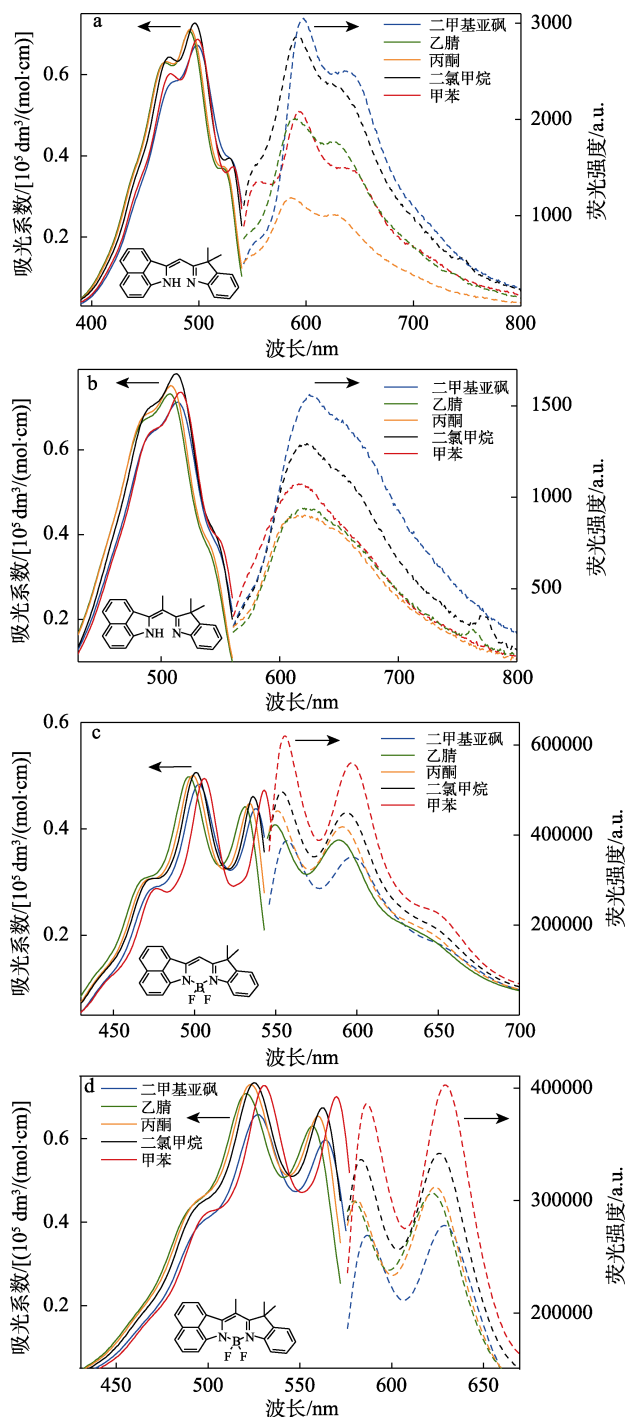


图 2 I (a)、III (b)、II (c)、IV (d) 在不同溶剂中的 UV-Vis 吸收光谱 (实线) 和荧光发射光谱图 (虚线)  
Fig. 2 UV-Vis absorption (solid line) and emission (dash line) spectra of I (a), III (b), II (c), IV (d) in different solvents









可以看出, 在溶液中配体 I 和 III 的紫外-可见吸

收光谱中有两个主峰(I 位于 468~480 和 491~499 nm; III 位于 483~498 和 507~516 nm)。随着溶剂极性的增大(甲苯<二氯甲烷<丙酮<乙腈<二甲基亚砜),配体的紫外-可见吸收光谱发生轻微的蓝移。I 的荧光发射光谱有 1 个主峰和 1 个肩峰,主峰在 585~592 nm 之间,荧光发射峰和紫外-可见吸收峰呈镜像对称。III 在 613~625 nm 之间有 1 个较宽的荧光发射峰。III 的紫外-可见吸收峰和荧光发射峰的位置相比于 I 红移了 15~33 nm,由于其结构易于旋转,荧光量子产率均小于 1%。

BODIPY 染料(II 和 IV)与配体结构差别较大,其紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱有明显差异。II 和 IV 的紫外-可见吸收光谱的两个主峰,分别处在 496~506、532~543 nm 和 520~530、557~570 nm;对应的两个荧光发射主峰在 550~557、589~597 nm 和 580~587、623~629 nm。氟硼配位后,分子刚性显著增强,在 5 种不同极性溶剂中 II 和 IV 的荧光量子产率分别为 37.9%(乙腈)、41.8%(丙酮)、50.4%(二甲基亚砜)、57.6%(二氯甲烷)、71.8%(甲苯)和 40.8%(乙腈)、40.7%(丙酮)、46.2%(二甲基亚砜)、53.9%(二氯甲烷)、65.8%(甲苯)。结果表明,该化合物的吸收和发射位置基本不受溶剂化效应的影响。无论配体还是 BODIPY 染料,meso 位甲基的存在使得紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的位置均发生了明显的红移,荧光光谱进入红光区。

表 1 为化合物 I~IV 在日光和紫外光下的固体荧光数据。如表 1 所示,日光下 I 和 IV 为橘红色,II 为红色,III 颜色偏暗。测得 I~IV 的最大固体荧光发射峰分别位于 651、691、685 和 677 nm。在 365 nm 紫外光照射下,其固体荧光量子产率分别为 6.8%、14.6%、11.0%和 76.3%。对于配体,甲基的引入使固体荧光波长显著增加,III 较 I 的波长红移了 34 nm;对于 BODIPY 染料,引入甲基后 IV 较 II 波长蓝移了 14 nm,但固体荧光量子产率提高了 4.2 倍。

表 1 化合物 I~IV 在日光和紫外光下的固体荧光数据  
Table 1 Solid fluorescent data of compound I~IV at sunlight and ultraviolet light

	I	III	II	IV
日光下				
紫外光下 <sup>①</sup>				
$\lambda/\text{nm}$ <sup>②</sup>	651	685	691	677
$\phi_{\text{FL}}/\%$ <sup>③</sup>	6.8	11.0	14.6	76.3
$\tau/\text{ns}$ <sup>④</sup>	1.6	1.7	4.5	3.7

①激发波长 365 nm; ②最大固体荧光发射峰处波长; ③固体荧光量子产率; ④荧光寿命。

## 2.2 单晶分析

通过 X 射线单晶衍射分析晶态下的分子间相互作用力和堆积方式,精确阐释结构和固态光学性能之间的关系。化合物 I~IV 的单晶数据(CCDC 号分别为 2182725、2182726、2182727、2182728)可有效地关联其结构与固体荧光的关系。使用 Mercury 和 Diamond 软件可视化晶体结构,用 Mercury 测量平行平面间距离和分子间 C—H $\cdots$  $\pi$  弱相互作用力之间的距离。为了更精确地考察平面间  $\pi$ - $\pi$  堆积作用强弱,取有  $\pi$ - $\pi$  相互作用的两平面,用 Diamond 软件计算吡啶上苯环中心及萘环中心位置,并分别计算出各中心间的距离,计算出平面间的滑移面、滑移角,从而考察分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用的强弱。

图 3 为化合物 I~IV 的晶体结构主视图和侧视图。可以看出,主视图中 I~IV 的晶体结构和目标结构一致。从侧视图分析甲基及硼配位对分子平面性的影响。在两个五元环中,分别取相连的 C—N—C 3 个原子作平面, I~IV 的吡啶平面和萘环平面的夹角分别是 6.25°、4.74°、8.87°和 5.40°, meso 位甲基的引入增大了平面的扭曲, BODIPY 的形成减小了分子的平面扭曲程度,4 个物质中 II 的平面性最高。

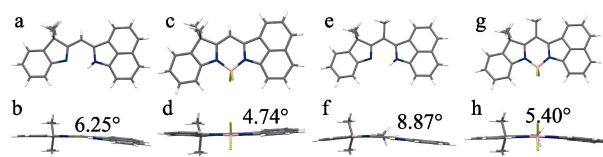


图 3 化合物 I (a, b)、II (c, d)、III (e, f) 和 IV (g, h) 的晶体结构主视图和侧视图

Fig. 3 Top and side view of I (a, b), II (c, d), III (e, f) and IV (g, h)

图 4 为 I (a)、III (b)、II (c) 和 IV (d) 晶体结构中吡啶上苯环中心位置(Q1、Q2)以及萘环中心位置(Q3、Q4)。其中,萘环中心位置虚原子用红色表示,吡啶上苯环中心的距离用蓝线表示,吡啶上苯环中心与相邻萘环中心距离用黄色表示,萘环中心之间的距离用红线表示。在计算平面时,选择萘环上的 10 个原子和吡啶苯环上的 6 个原子分别作平面。

I 属于单斜晶系,其堆积结构如图 5A 所示。晶胞中 4 个分子交叉堆积(红色标号 1~4),图 5A 中红色标号 2 和 3 两个分子反向平行堆积形成微弱的  $\pi$ - $\pi$  相互作用力;红色标号 1、4 分子萘环上的氢与标号 2、3 分子平面形成两组 C—H $\cdots$  $\pi$  相互作用,距离分别为 0.2567 和 0.2639 nm。进一步考察了 I 晶胞中标号 2 和 3 环间的相互作用力(图 5B),以两个萘环为平面,平面间距离为 0.3776 nm,质心间的距离分别为 1.1654、0.6125 和 0.4430 nm。吡啶环和萘环间质心距离最小,以这两个平面计算的滑移

角为  $58.47^\circ$ , 滑移面为  $0.2317\text{ nm}$ ,  $\pi$ - $\pi$  相互作用力较弱。III 属于三斜晶系, 其堆积结构如图 5C 所示。III 的平面性是 4 个分子中最差的, 晶胞中 8 个分子错位堆积, 堆积较扭曲 (红色标号 1~8), 图 5C 中红色标号 4 和 5 两个分子反向, 吡啶环和萘环间形成较弱的  $\pi$ - $\pi$  堆积, 其他位置形成 4 组 C—H $\cdots$  $\pi$  相互作用, 距离分别为  $0.2628$ 、 $0.2562$ 、 $0.2829$  和  $0.2694\text{ nm}$ 。进一步考察了 III 晶胞中标号 4 和 5 环间的相互作用力 (图 5D), 以两个萘环为平面, 平面间距离为  $0.3364\text{ nm}$ , 远小于 I。质心间的距离分别为  $1.1118$ 、 $0.7184$  和  $0.5090\text{ nm}$ 。吡啶环和萘环间质心距离最小, 以这两个平面计算的滑移角为  $41.37^\circ$ , 滑移面为  $0.3820\text{ nm}$ 。虽然 III 中两平面滑移距离稍大, 但是平面间距离远小于 I,  $\pi$ - $\pi$  堆积略强于 I, 所以, III 固体荧光发射位置较 I 红移了  $34\text{ nm}$ 。

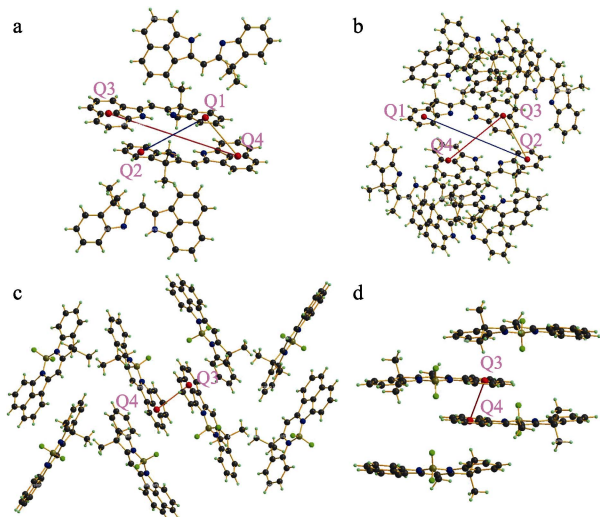
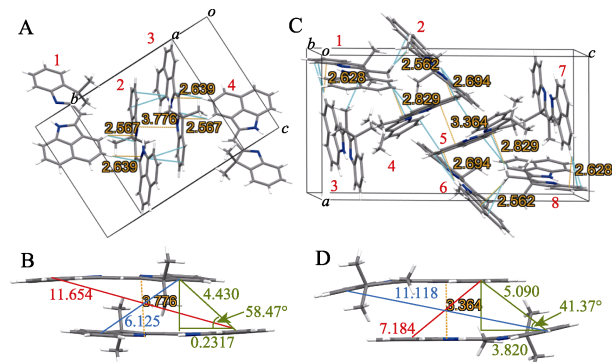


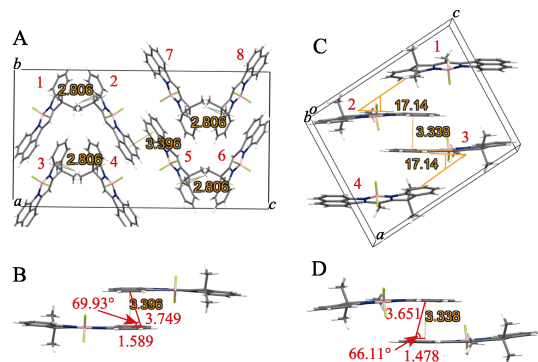
图 4 Q1、Q2、Q3、Q4 的位置  
Fig. 4 Position of Q1, Q2, Q3, Q4



A、C 为堆积结构; B、D 为环间作用力; 图 5 和图 6 中, 平面间距离和 C—H $\cdots$  $\pi$  之间的距离用绿色表示; B、D 中两个萘环中心间距离用红线表示, 两个吡啶上苯环中心间距离用蓝色表示, 吡啶上苯环中心间与相邻分子上萘环中心间的距离用橘黄色表示; B 为 A 中 2 和 3 分子间间距; D 为 C 中 4 和 5 分子间间距; 中间距离单位均为  $\text{\AA}$ ,  $10\text{ \AA} = 1\text{ nm}$ , 下同

图 5 I (A, B) 和 III (C, D) 的晶体结构图  
Fig. 5 Crystal structures of I (A, B) and III (C, D)

相比于 I 和 III, II 和 IV 的平面性更高, 平面间的相互作用力增强。II 属于正交晶系, 其堆积结构如图 6A 所示, 晶胞中 8 个分子有序交错堆积 (红色标号 1~8), 是典型的 J 型堆积<sup>[32]</sup>。图 6A 中红色标号 2 和 5 两个分子头碰头错位排列, 萘环与萘环形成  $\pi$ - $\pi$  堆积, 其他位置形成两组 C—H $\cdots$  $\pi$  相互作用, 距离都为  $0.2806\text{ nm}$ 。图 6B 考察了 II 晶胞中红色标号 2 和 5 分子间的相互作用力, 以两个萘环为平面, 平面间距离为  $0.3396\text{ nm}$ , 接近于 III, 远小于 I。萘环质心间的距离为  $0.3749\text{ nm}$ , 滑移角为  $69.93^\circ$ , 滑移面为  $1.589\text{ nm}$ , 从这 3 个参数分析, II 的分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积强于 I 和 III。IV 属于单斜晶系, 其堆积结构如图 6C 所示, 晶胞中 4 个分子呈类平行堆积 (红色标号 1~4), 图 6C 中红色标号 2 和 3 两个分子头碰头排列, 标号 2 和 3 分子上的萘环间形成  $\pi$ - $\pi$  堆积。分子间未检测到 C—H $\cdots$  $\pi$  相互作用力, 可归因于甲基的位阻作用。同时, 图 6C 中红色标号 1 与 2 分子、标号 3 与 4 分子的吡啶环和萘环间呈  $17.14^\circ$  的二面角, 形成较弱  $\pi$ - $\pi$  堆积。图 6D 考察了 IV 晶胞中标号 2 和 3 分子间的相互作用力, 以两个萘环为平面, 平面间距离为  $0.3338\text{ nm}$ , 萘环质心间的距离为  $0.3651\text{ nm}$ , 滑移角为  $66.11^\circ$ , 滑移面为  $0.1478\text{ nm}$ , 从这 3 个参数分析, IV 分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积稍强于 II。实验测得固体荧光量子产率为 I ( $6.8\%$ ) < III ( $11.0\%$ ) < II ( $14.6\%$ ) << IV ( $76.3\%$ )。结合上述分析, 固体状态下 I 分子间排列最松散, 面与面之间相互作用力最弱, 固体荧光波长最短 ( $651\text{ nm}$ ), 固体荧光强度也最弱。II、III、IV 面与面之间的距离缩小,  $\pi$ - $\pi$  堆积作用增强。相比 I~III, IV 的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用最强, 无 C—H $\cdots$  $\pi$  相互作用, 固体荧光效率约为 II 的 4.2 倍、I 的 11 倍。



A、C 为堆积结构; B、D 为环间作用力; B 为 A 中 2 和 5 分子间间距; D 为 C 中 2 和 3 分子间间距

图 6 II (A, B) 和 IV (C, D) 的晶体结构图  
Fig. 6 Crystal structures of II (A, B) and IV (C, D)

研究表明, I、III 配体氟硼化后, II、IV 分子刚性显著增强, 液体荧光量子产率大幅提高。比较

II、IV分子的晶体堆积方式，IV晶体中层与层间存在“头-尾” $\pi$ - $\pi$ 堆积且有一定角度的 $\pi$ - $\pi$ 堆积及无C—H $\cdots\pi$ 相互作用，IV晶体状态下适度的 $\pi$ - $\pi$ 堆积可在保持液体荧光的前提下显著提高物质的固体荧光量子产率，实现高效的双效发光。不同于其他提高固态荧光的策略，该工作在母体 *meso* 位引入小位阻甲基的策略使 BODIPY 具有双效红光发射性能，丰富了双效有机发光材料的种类。

### 2.3 量化计算

图 7 为化合物 I~IV 的优化结构、最高能量占据轨道 (HOMO)、最低能量非占据轨道 (LUMO) 上的电子云分布及能隙宽度 ( $E_g$ , eV)。可以看出，4 个分子的 HOMO 轨道上的电子云均匀地分布在整个分子上，而 LUMO 轨道上的电子云主要分布在萘环上，分子受激发时，电子云从吡啶环和甲基转向萘环。从能隙宽度分析，同一母体结构 I、III 的能隙宽度分别为 2.78 和 2.69 eV，II 和 IV 的能隙宽度分别为 2.83 和 2.72 eV。*meso* 位引入甲基后，能隙宽度减小，紫外-可见光谱和荧光光谱均发生了明显的红移。量子化学的计算结果与光谱数据一致。

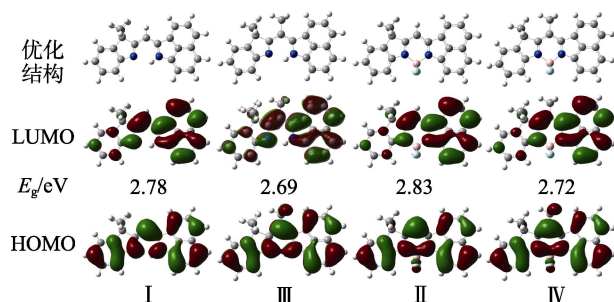


图 7 优化结构、轨道电子云分布和能隙宽度

Fig. 7 Optimize structures, electric distribution and energy gap

研究表明，能级裂分法可用来研究二聚体中相邻分子间的能量转移耦合。此法结合了 Förster (Coulomb) 机理和 Dexter (Exchange) 机理，对于二聚体中分子间距离小的体系是可靠的<sup>[33-34]</sup>。二聚体激发态的分裂能 ( $\Delta\varepsilon$ ) 被定义为二聚体第一激发态 ( $S_1$ ) 和第二激发态 ( $S_2$ ) 能量 ( $E$ ) 差的一半：

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2}\Delta E = \frac{1}{2}|E_{S_2} - E_{S_1}|$$

耦合信号由两个激发态的跃迁偶极矩决定，当第一激发态的跃迁偶极矩接近零，耦合是正的，反之，为负的。因此，当  $\Delta\varepsilon > 0$  时，被认为是 H 型聚集；当  $\Delta\varepsilon < 0$  时，被认为是 J 型聚集。表 2 为化合物 I~IV 二聚体第一、第二激发态和聚体激发态的分裂能。4 个化合物中，只有 II 接近于 J 型聚集，其他

都为 H 型聚集，且聚集强度为  $I < III < IV$ ，计算结果与实验结果一致。本文中，在无 C—H $\cdots\pi$  相互作用时，一定程度的“头-尾”H 型聚集有利于固态荧光的增强。

表 2 二聚体第一、二激发态和聚体激发态的分裂能  
Table 2 Splitting energies of the first and second excited states of dimers and excited states of aggregates

化合物	$E_{S_1}/\text{eV}$	$E_{S_2}/\text{eV}$	$\Delta\varepsilon/\text{eV}$
I	1.7706	2.0858	0.1576
III	1.6038	1.9451	0.1707
II	1.9383	2.0534	0.0576
IV	1.6390	2.1006	0.2308

### 3 结论

(1) 配体 I 和 III 易于旋转，无液体荧光，有较强的固体荧光，III 的固体荧光位置比 I 红移了 34 nm，*meso* 位甲基取代对配体的光谱位置产生了明显的影响。

(2) II 和 IV 具有高效双效荧光，液体荧光发射峰在 550~629 nm，荧光量子产率为 37.9%~71.8%，固体荧光光谱处于红光区，*meso* 位被甲基取代的 IV 的固体荧光量子产率 (76.3%) 较 *meso* 位无取代的化合物 II 提高了 4.2 倍。

(3) 通过单晶的堆积结构和量子化学计算证明，相比于其他晶体结构，IV 的固体堆积方式中无 C—H $\cdots\pi$  相互作用且有一定强度的“头-尾” $\pi$ - $\pi$  堆积，形成了适度的 H 型聚集，得到了较高的双效荧光量子产率。

不同于其他提高固态荧光的策略，本文仅在母体上引入小位阻官能团甲基，实现了对液体和固体荧光位置和强度的有效调控。通过该研究有望为双效发光材料的设计合成打开新的思路，并提供基础和理论依据。

### 参考文献：

- [1] OBARA R, KAMIYA M, TANAKA Y, *et al.*  $\gamma$ -Glutamyltranspeptidase (GGT)-activatable fluorescence probe for durable tumor imaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(4): 2125-2129.
- [2] RIAHIN C, MEARES A, ESEMOTO N N, *et al.* Hydrophorphyrin-doped near-infrared-emitting polymer dots for cellular fluorescence imaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 20790-20801.
- [3] YU M L, ZHAO W L, NI F, *et al.* Photoswitchable thermally activated delayed fluorescence nanoparticles for "double-check" confocal and time-resolved luminescence bioimaging[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(9): 2102437.
- [4] ZHANG X F, LI X H, SHI W, *et al.* Sensitive imaging of tumors using a nitroreductase-activated fluorescence probe in the NIR-II window[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(66): 8174-8177.

- [5] CHEN Y P, CAO J, JIANG X X, *et al.* A sensitive ratiometric fluorescence probe for chymotrypsin activity and inhibitor screening[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 204-210.
- [6] WANG P Z, YU L, GONG J K, *et al.* An activity-based fluorescent probe for imaging fluctuations of peroxynitrite (ONOO<sup>-</sup>) in the alzheimer's disease brain[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(36): e202206894.
- [7] LI C L, DUAN R H, LIANG B Y, *et al.* Deep-red to near-infrared thermally activated delayed fluorescence in organic solid films and electroluminescent devices[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(38): 11683-11687.
- [8] LI J, ZHOU K, LIU J, *et al.* Aromatic extension at 2,6-positions of anthracene toward an elegant strategy for organic semiconductors with efficient charge transport and strong solid state emission[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(48): 17261-17264.
- [9] LYU Z, MAN Z W, XU Z Z, *et al.* Highly emissive near-infrared solid organic fluorophores for visualization of latent fingerprints based on the powder dusting method[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(23): 7345-7350.
- [10] DAI W B, LIU P, GUO S, *et al.* Triphenylquinoline (TPQ)-based dual-state emissive probe for cell imaging in multicellular tumor spheroids[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(8): 3686-3692.
- [11] HAN C, SUN S B, JI X, *et al.* A novel fluorescent probe with ACQ-AIE conversion affected by alkylation of 4-aminonaphthalimide for simultaneous visualization of lipid droplets and lysosomes[J]. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 277: 121884.
- [12] LIU Y C, TENG L L, XU C Y, *et al.* An integration strategy to develop dual-state luminophores with tunable spectra, large Stokes shift, and activatable fluorescence for high-contrast imaging[J]. *CCS Chemistry*, 2022, 4(6): 2153-2164.
- [13] CHOWDHURY S R, MUKHERJEE S, DAS S, *et al.* Multifunctional (3-in-1) cancer theranostics applications of hydroxyquinoline-appended polyfluorene nanoparticles[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(11): 7566-7575.
- [14] ZHOU J, HUANG M N, ZHU X H, *et al.* One-pot synthesis of dual-state emission (DSE) luminogens containing the V-shape furo[2,3-*b*]furan scaffold[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 445-448.
- [15] ZHANG Y Z, DING A X, GUO S M, *et al.* The locations of triphenylamine and tetraphenylethene on a cyclohexyl ring define a luminogen as an AIEgen or a DSEgen[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(15): 6078-6084.
- [16] YU F Q, ZHAO H N, LI Y Z, *et al.* D-A-type fluorophores with efficient dual-state emission for imaging at ultralow concentration[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(2): 155-162.
- [17] YIN Y Y, DING A X, YANG L M, *et al.* Fusing rigid planar units to engineer twisting molecules as dual-state emitters[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(10): 1261-1268.
- [18] XIE P H, ZHOU Y, LI X C, *et al.* Strong dual-state emission of unsymmetrical and symmetrical thiazolothiazole-bridged imidazolium salts[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(3): 107582.
- [19] WANG L, XIE H B, LI J S, *et al.* Dual-state emission of a coumarin acylhydrazone pH dye as colorimetric and fluorometric dual-channel indicator for seafood spoilage taggant[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 204: 110403.
- [20] TAN M M, LI Y Z, GUO W H, *et al.* Accessing conjugated and twisted structures for efficient dual-state emission fluorophore and its sensitive lysosomal imaging[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 201: 110243.
- [21] PARIAT T, STOERKLER T, DIGUET C, *et al.* Dual solution-/solid-state emissive excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) dyes: A combined experimental and theoretical approach[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2021, 86(24): 17606-17619.
- [22] OHNO K, NARITA F, YOKOBORI H, *et al.* Substituent effect on emission of flavonolate-boron difluoride complexes: The role of  $\pi$ -system for dual-state (solution and solid) emission[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 187: 109081.
- [23] PAN R C (潘柔辰), LI X L (李晓莲). Preparation and properties of BODIPY fluorescent dichroic liquid crystal dyes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(10): 2028-2033.
- [24] MENG X J (孟宪娇). Fluorescent probe based on BODIPY for sequential recognition of Cu<sup>2+</sup> and pyrophosphate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2034-2041.
- [25] QI Y P, WANG Y T, GE G X, *et al.* Multi-state emission properties and the inherent mechanism of D-A-D type asymmetric organic boron complexes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(42): 11030-11038.
- [26] DUAN C, ZHOU Y B, SHAN G G, *et al.* Bright solid-state red-emissive BODIPYs: Facile synthesis and their high-contrast mechanochromic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(12): 3471-3478.
- [27] ZHANG T T, WEN L, LIU G J, *et al.* A stable AIEgen *cis*-diarylethene-based "ESIPT" benchmark[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(91): 13713-13716.
- [28] WANG X Q, QI F, JIANG Z Y, *et al.* Highly fluorescent bisboron complexes in both solution and solid-state: Synthesis, photophysical properties and lipid droplet imaging in living cells[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 186: 108999.
- [29] NI Y Y, ZHANG S S, HE X, *et al.* Dual-state emission difluoroboron derivatives for selective detection of picric acid and reversible acid/base fluorescence switching[J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(25): 2830-2835.
- [30] LIU Q S, ZHANG M, FU Y, *et al.* Organoboron luminophores with extremely strong dual-phase emissions[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(3): 107612.
- [31] MIERTUŠ S, SCROCCO E, TOMASI J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of *ab initio* molecular potentials for the prevision of solvent effects[J]. *Chemical Physics*, 1981, 55(1): 117-129.
- [32] WÜRTHNER F, KAISER T E, SAHA-MÖLLER C R. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(15): 3376-3410.
- [33] LI S, FU L Y, XIAO X X, *et al.* Regulation of thermally activated delayed fluorescence to room-temperature phosphorescent emission channels by controlling the excited-states dynamics *via* J- and H-aggregation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(33): 18059-18064.
- [34] HSU C P. The electronic couplings in electron transfer and excitation energy transfer[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(4): 509-518.