

含四苯基乙烯的炔酮衍生物的设计合成、聚集诱导发光性质及其对 Pd^{2+} 的选择性荧光检测

黄玉章^a 雷洛奇^a 郑超^a 危博^a 赵祖金^a 秦安军^a
胡蓉蓉^{*,a} 唐本忠^{*,a,b}

(^a 华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510641)

(^b 香港科技大学 化学系 国家人体组织功能重建工程技术研究中心香港分中心 香港九龙清水湾)

摘要 聚集诱导发光(AIE)材料吸引了许多光电器件和生物荧光技术领域的科学家的关注. 对聚集诱导发光化合物构效关系的深入理解对于设计新材料至关重要. 在本工作中, 基于经典的 AIE 基元四苯基乙烯, 设计并合成了一系列具有 AIE 性质, 含不同电子给体/受体取代基的炔酮衍生物. 对这一系列化合物的光物理性质进行了系统研究并分别探讨了取代基团对发光波长、发光效率和 AIE 性质的影响. 它们的聚集态最大发射波长位于 511~565 nm, 在四氢呋喃/水混合溶液中的荧光量子产率可达 31%. 在末端苯环上的电子给体/受体取代基团会降低聚集态的发光效率, 而引入硝基取代基则会在发射波长红移的同时, 显著猝灭荧光. 最为重要的是, 这些化合物结构中的炔酮基元可以在一系列金属离子中选择性地与 Pd^{2+} 配位, 猝灭纳米聚集体的发光, 并有望作为一个有效的 Pd^{2+} 荧光传感器.

关键词 聚集诱导发光; 四苯基乙烯; 炔酮; 构效关系; 二价钯离子检测

Tetraphenylethene-Containing Alkynone Derivatives: Design and Synthesis, Aggregation-Induced Emission Characteristics, and the Selective Fluorescence Detection of Pd^{2+}

Huang, Yuzhang^a Lei, Luoqi^a Zheng, Chao^a Wei, Bo^a Zhao, Zujin^a Qin, Anjun^a
Hu, Rongrong^{*,a} Tang, Ben Zhong^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(^b Department of Chemistry, Hong Kong Branch of Chinese National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, The Hong Kong University of Science & Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract Organic luminescent materials with aggregation-induced emission (AIE) characteristics have attracted much attention among the scientists in the fields of optoelectronic devices and fluorescence biotechnology. AIE materials overcome the aggregation-caused quenching problem of traditional organic fluorescent compounds, which possess high fluorescence quantum efficiency in the aggregated states. Thanks to the great research effort of worldwide scientists, a large variety of AIE materials have been developed and the underlying mechanism has been rapidly explored. The deep understanding of the structure-property relationship of AIE compounds is still in an urgent demand for the design of new materials. In this work, based on the classical propeller-shaped AIEgen, tetraphenylethene (TPE), we designed and synthesized a series of electron donor/acceptor-containing alkynone derivatives with AIE feature such as cyano, nitro, butyl and butoxyl groups-substituted alkynone derivatives. Their chemical structures have been fully characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, and HRMS spectra, providing satisfactory analysis results. Their photophysical properties are systematically studied and the effect of substitution groups on the emission maximum, emission efficiency, as well as AIE property are discussed, respectively. Their emission maxima are located at 511~565 nm with the fluorescence quantum yields of up to 31% in the aggregated states in THF/water mixtures with high water content. The fluorescence intensity of the unsubstituted TPE-containing alkynone derivative in THF/H₂O with $\phi_w=90\%$ water content is 157 times higher than that in THF solution. It is suggested that both electron-donating and electron-withdrawing substitution groups on the terminal phenyl ring decrease the emission efficiency of

* E-mail: msrrhu@scut.edu.cn, tangbenz@ust.hk; Tel.: 020-22237066

Received August 25, 2016; published November 13, 2016.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program; 2013CB834701), the National Natural Science Foundation of China (21404041, 21490573 and 21490574), the Guangdong Natural Science Funds (2016A030306045), the Innovation and Technology Commission (ITC-CNERC14S01), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015ZJ002 and 2015ZY013), and the Guangdong Innovative Research Team Program (201101C0105067115).

项目受科技部 973 项目(2013CB834701), 国家自然科学基金项目(21404041, 21490573 和 21490574), 广东省自然科学基金项目(2016A030306045), 香港创新科技署(ITC-CNERC14S01), 中央高校基本科研业务费(2015ZJ002 和 2015ZY013), 广东省创新团队(201101C0105067115)资助.

the aggregated state and the introduction of nitro group dramatically quenches the emission while redshifts the emission maximum. Most importantly, the alkynone groups in these compounds can selectively coordinate with Pd^{2+} among a large variety of metal ions, which quench the emission of the nanoaggregates and possess high sensitivity towards Pd^{2+} , demonstrating the potential application as an efficient Pd^{2+} fluorescent sensor.

Keywords aggregation-induced emission; tetraphenylethene; alkynone; structure-property relationship; palladium(II) detection

1 引言

有机发光材料具有优异的光物理性质和良好的生物相容性等特点,被广泛应用于光电器件和生物等领域^[1].大部分传统的有机发光材料虽然在溶液中发光,但在高浓度或聚集态下发光微弱甚至不发光,这种光物理现象被称为聚集诱导荧光猝灭(Aggregation-Caused Quenching, ACQ)^[2].然而,有机发光材料通常在固态或水相聚集状态下使用,它们的 ACQ 效应大大降低了其发光效率,局限了它们的潜在应用领域.虽然许多荧光分子可以通过复杂的物理或化学方法来降低 ACQ 效应的影响,例如掺杂聚合物、表面活性剂封装等,但这些方法往往效果有限,并伴随许多副作用^[3].

唐本忠教授课题组^[4]报道了一系列在固态和聚集态下分子荧光强度相较于溶液状态下显著增强的多苯环取代噻咯衍生物,并将这种在聚集态下发光增强的现象命名为聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE).在随后对 AIE 机理的诸多研究中,被广泛接受的是分子内运动受限机理(Restriction of Intramolecular Motion, RIM),包括分子内的旋转和振动等运动受限^[5].典型的 AIE 分子具有扭曲的螺旋桨状结构,在聚集状态下,由于分子间距离减小,分子内旋转受限,激发态能量以非辐射跃迁方式消耗的部分大大减少,辐射跃迁消耗的能量显著增加,从而增强荧光. AIE 荧光分子这种在良性溶剂中不发光或发光微弱而在聚集状态下发光的独特性质,使其在生物探针^[6]、细胞成像^[7]、化学传感^[8]、电致发光^[9]等领域存在巨大优势.

为了深入理解 AIE 化合物的构效关系,指导新一代 AIE 材料的设计合成,许多具有不同共轭结构、空阻效应、取代基位置等的 AIE 化合物被报道.更为重要的是,许多具有独特光电性质的传统发光材料的结构基元被设计到 AIE 结构中以结合两者的优势,赋予材料更佳的性能.例如,具有电子给体-受体(Donor-Acceptor, D-A)结构的共轭分子以其独特的光电性质和潜在的分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)特点,在发光材料领域吸引了众多研究小组的兴趣^[10].具有 D-A 结构的有机发光材料的发光波长便捷可调,随着环境极性的增大易于发生发光波长的红移.然而,这类结构由于其较强的分子间相互作用,在聚集状态下容易发生荧光的猝灭.如果将其与 AIE 化合物进行结合,则可以得到聚集态高效发光的 D-A 型共轭荧光化合物^[11].四苯基乙烯(Tetraphenylethene, TPE)作为典型的 AIE 化合物,

具有结构简单、合成容易、易于进行化学修饰、发光性质好等优点,被常用于修饰传统 ACQ 化合物并将其转化成聚集态具有高效发光的 AIE 化合物^[12].

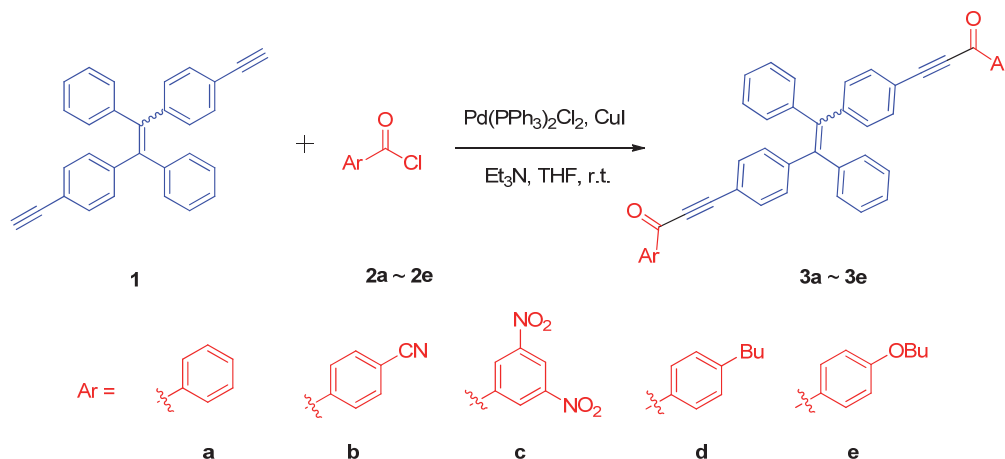
在 AIE 荧光化合物的诸多应用中,对重金属离子的荧光传感被广泛研究,但对于 Pd^{2+} 的选择性检测却鲜有报道.除了作为一种重金属离子污染源之外,金属钯被广泛用于偶联反应的催化剂,在材料合成中,尤其是在共轭高分子材料的偶联聚合中至关重要.然而,高分子产物中金属催化剂残留的问题,可严重影响材料的光电性质、生物相容性等,大大限制了材料的性能,成为困扰材料科学家们的难题^[13].在目前报道的检测金属钯离子的荧光探针中^[14],大多数荧光化合物都仅能在良溶剂中完成对 Pd^{2+} 的荧光检测.由于其存在 ACQ 效应,当它们在不良溶剂中时,发光效率降低,其检测效果会大幅下降.在检测过程中,一些荧光探针还需要较长的荧光响应时间,不能够迅速对 Pd^{2+} 做出响应,或存在其他离子的干扰^[15].而 AIE 荧光探针通常具有响应速度快、便捷和高灵敏度等特点,且由于它们在水相聚集态下高效发光,可直接对水中的物质进行检测,因此开发具 AIE 性质的 Pd^{2+} 探针具有显著优势.

鉴于此,我们设计了一系列含有 TPE 基元的炔酮衍生物.其中, TPE 可赋予化合物潜在的 AIE 特性,末端取代芳环可以对化合物的发光性质进行调节,可得到一系列具有不同电子给体-受体结构的共轭化合物,而炔酮结构既可以作为分子中间的吸电子基元,还与 Pd^{2+} 之间存在强的配位作用^[16],有望对 Pd^{2+} 的选择性结合.在本工作中,我们系统探索了含不同 D-A 共轭结构的 AIE 化合物的构效关系,并实现了对 Pd^{2+} 高选择性、高灵敏度的快速荧光传感.

2 结果与讨论

2.1 TPE 炔酮衍生物 3a~3e 的制备

二炔基四苯乙烯(化合物 **1**)的合成步骤参照文献报道的合成方法^[17]. TPE 炔酮衍生物 **3a~3e** 均可由化合物 **1** 和取代苯酰氯 **2a~2e** 进行 Sonogashira 偶联反应得到(图式 1).上述反应条件温和、操作简便.当所采用的取代苯酰氯为二硝基苯酰氯 **2c** 时,反应产率明显低于其他不含取代基或含有给电子基团的苯酰氯的偶联反应.由于化合物 **1** 中双键存在顺反异构体,因此得到的 TPE 炔酮衍生物中也存在顺反异构体.所得的五个 TPE 炔酮衍生物 **3a~3e** 均可溶于常用有机溶剂,如四氢呋喃

图式 1 TPE 炔酮衍生物 **3a~3e** 的合成Scheme 1 Synthesis of tetraphenylethene-containing alkynone derivative **3a~3e**

(THF)、二氯甲烷(DCM)和氯仿等,微溶于甲醇和乙醇,不溶于水。

2.2 TPE 炔酮衍生物的结构表征

化合物 **3a~3e** 均通过标准的光谱技术进行详细的结构表征,以确认其化学结构。如图 S1 所示,在红外光谱上,**3a~3e** 均存在 $2250\sim 2180\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰,以及 $1700\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。特别的,化合物 **3b** 在 2230 cm^{-1} 处出现 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动吸收峰;化合物 **3c** 在 1545 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰,对应了其苯环上的 $\text{Ar}-\text{NO}_2$ 伸缩振动峰;化合物 **3d** 和 **3e** 在 $3000\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 处具有明显的饱和烃基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰。

我们进一步通过 ^1H NMR 分析表征了化合物 **3a~3e** 的具体结构。如图 1 所示,化合物 **3a** 中与羰基相邻的芳香氢由于受到相邻吸电子基团的影响,其化学位移为

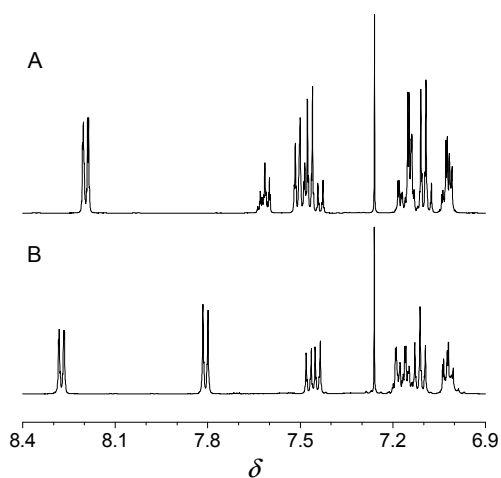


图 1 化合物(A) **3a** 和(B) **3b** 在氘代氯仿溶液中的核磁共振氢谱
Figure 1 ^1H NMR spectra of compounds (A) **3a** and (B) **3b** in deuterated chloroform

δ 8.20, 而与三键相邻的芳香氢的化学位移则位于 δ 7.53~7.42. TPE 基团上的芳香氢的峰主要集中在 δ 7.20~7.00. 与化合物 **3a** 相比,化合物 **3b** 在末端苯环的对位上引入了吸电子的氰基,使苯环上两组芳香氢的位移向低场分别移至 δ 8.27 和 7.18. 化合物 **3c~3e** 的 ^1H NMR 谱图如图 S2 所示,在化合物 **3c** 中,由于引入了两个强吸电子的硝基,末端苯环上的两组氢的电子云密度大大降低,其化学位移分别向低场移至 δ 9.29 和 9.26. 在含有给电子基团的化合物 **3d** 和 **3e** 的谱图中,其与羰基相邻的芳香氢的化学位移相比于无取代基的 **3a**,分别向高场移至 δ 8.11 和 8.15. 同时,两者的丁基和丁氧基上的脂肪氢的峰也出现在相应位置. 这些谱图分析结果表明化合物结构与图式 1 中所示结构一致。

2.3 TPE 炔酮衍生物的光物理性质

化合物 **3a~3e** 具有不同的电子给体-电子受体(D-A)结构,因此展现出不同光物理性质. 它们在稀的 THF 溶液中的紫外吸收光谱和荧光发射光谱如图 2A~2B 所示,其光物理数据被总结在表 1 中. 化合物 **3a** 的最大吸收峰位于 351 nm 处;带有吸电子基团的化合物 **3b~3c** 的最大吸收峰分别位于 374 和 371 nm 处,与 **3a** 相比分别红移了 23 和 20 nm,这是由于氰基和硝基的吸电子诱导效应增大了分子内极化. 与 **3a** 类似,含正丁基取代的化合物 **3d** 的最大吸收峰位于 356 nm. 而具有较强供电子能力的正丁氧基团取代的 **3e** 的最大吸收峰则蓝移至 317 nm. 化合物 **3a~3e** 的摩尔吸光系数范围为 $17700\sim 33300\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. 化合物 **3a** 的 THF 溶液的最大发射峰位于 507 nm,而化合物 **3d~3e** 的最大发射峰值与其相近. 由于 **3c** 中两个间位硝基强的吸电子性质,其分子极化程度显著增大,因此它的最大发射峰红移至 566 nm. 同样存在吸电子取代基的 **3b** 的最大发射峰也相对 **3a** 发生了红移,位于 524 nm. 化合物 **3a~3e** 在 THF 溶液中的荧光量子效率(Φ_f)普遍较低,处于

0.7%~1.2%, 这表明它们处在溶液态下时发光极其微弱(见表 1)。

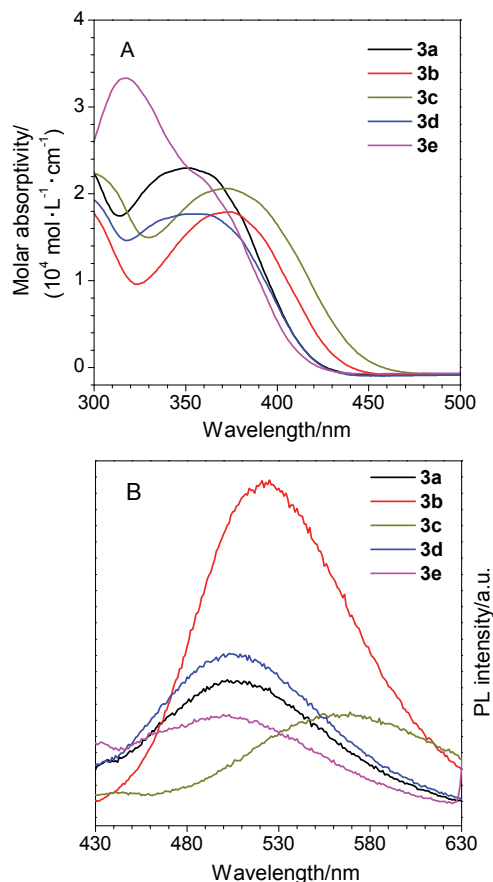


图 2 化合物 **3a**~**3e** 的 THF 溶液的(A)紫外吸收光谱和(B)荧光发射光谱

Figure 2 (A) UV-Vis absorption spectra and (B) fluorescence emission spectra of compounds **3a**~**3e** in THF solutions. Concentrations = 10^{-5} mol·L $^{-1}$

表 1 化合物 **3a**~**3e** 的光物理性质

Table 1 Photophysical properties of compounds **3a**~**3e**

No	$\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{ab}}/$ nm	$\lambda_{\text{em, soln}}^a/$ nm	$\lambda_{\text{em, aggr}}^b/$ nm	$\Phi_{\text{soln}}^c/$ %	$\Phi_{\text{aggr}}^d/$ %	$\alpha_{\text{AIE}}^e/$
3a	23000	351	507	517	0.8	31	39
3b	17900	374	524	533	1.2	20	17
3c	20600	371	566	565	0.8	1	1.3
3d	17700	356	505	515	0.7	21	30
3e	33300	317	501	512	0.9	18	20

^a Measured in THF solution using λ_{ab} as excitation wavelength, ^b measured in THF/water mixture with $\phi_{\text{w}}=90\%$ water content. ^c Φ_{soln} = fluorescence quantum yields in dilute THF solution, ^d Φ_{aggr} = fluorescence quantum yields in THF/water mixture with $\phi_{\text{w}}=90\%$ water content. ^e $\alpha_{\text{AIE}} = \Phi_{\text{aggr}} / \Phi_{\text{soln}}$. Concentration = 10^{-5} mol·L $^{-1}$.

2.4 TPE 炔酮衍生物的聚集诱导发光现象

TPE 具有良好的 AIE 特性, 可赋予 TPE 衍生物潜在的聚集诱导发光或聚集诱导发光增强性质。当形成具有不同取代基的炔酮衍生物时, 具不同给电子、吸电子能

力的取代基将会影响化合物的光物理性质和聚集诱导发光性质。水作为这类有机化合物的不良溶剂, 当加入 **3a**~**3e** 的 THF 溶液中时, 会大大降低其溶解度, 使得分子发生聚集, 在激烈搅拌的情况下形成透明的纳米聚集体系悬浮液。为了研究化合物 **3a**~**3e** 的聚集诱导发光行为, 我们首先系统探索了化合物 **3a**~**3b** 在具不同水含量的 THF/水混合溶液中的发光性质。如图 3A~3B 所示, 当水的体积分数低于 70% 时, **3a** 的混合溶液体系发光微弱, 其荧光强度无明显变化; 当水的体积分数达到 80% 时, 在 517 nm 处出现显著的荧光峰; 随后, 随着水含量进一步增加, 混合溶液的荧光强度显著提高; 当水的体积分数达到 95% 时, 荧光强度达到最大值, 是其

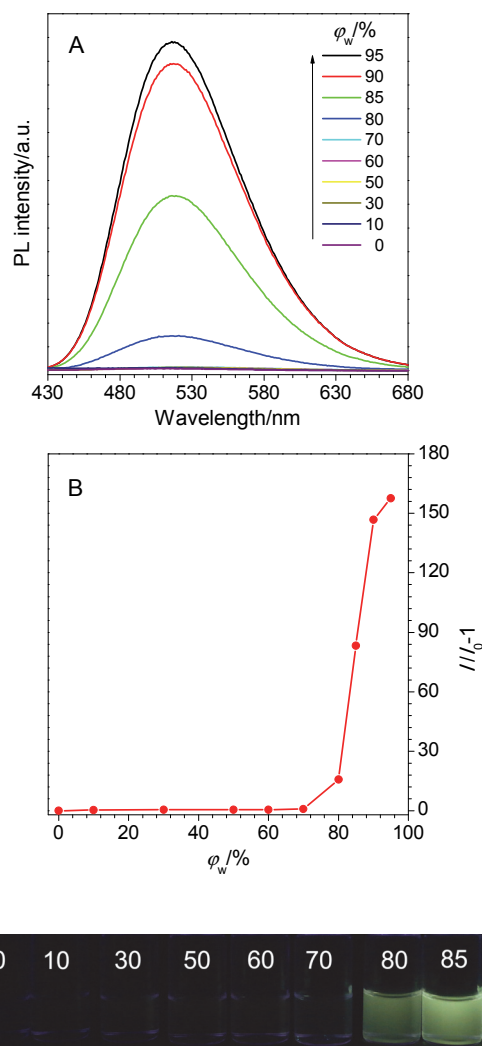


图 3 (A) 化合物 **3a** 在不同水含量的 THF/水混合溶液中的荧光光谱及其(B)在不同水含量的 THF/水混合溶液中的相对发光强度($I_0/I-1$)变化趋势图, I_0 是 **3a** 在 THF 溶液中的最大荧光强度。(C) **3a** 在不同水含量的 THF/水混合溶液中的荧光照片。溶液浓度为 10^{-5} mol·L $^{-1}$

Figure 3 (A) Fluorescence emission spectra and (B) the change in relative emission intensities ($I_0/I-1$) of **3a** in THF/water mixtures with different water content. I_0 is the emission intensity of **3a** in THF solution. (C) Fluorescence photos of **3a** in THF/water mixtures with different water contents. Concentration = 10^{-5} mol·L $^{-1}$

THF 溶液中强度的 157 倍, 但发光波长和发射峰形保持不变. 图 3C 照片中也可以直观地看到这一典型的聚集诱导发光现象. 化合物 **3b** 的 THF/水混合溶液的荧光光谱如图 S3A~3B 所示, 当水的体积分数低于 60% 时, 溶液发光微弱; 当水含量升至 70% 时, 荧光强度显著增强, 在 537 nm 处出现新的发射峰; 其荧光强度在水的体积分数为 85% 时达到最大, 为 THF 溶液中的 19 倍; 当水的体积分数为 90% 时, 其荧光强度略微减弱, 最大发射峰值在 533 nm. 它们在紫外光照下的荧光照片如图 S3C 所示. 类似的, 化合物 **3c~3e** 也表现出不同程度的聚集诱导发光性质, 它们的 THF 溶液和水的体积分数为 90% 的 THF/水混合溶液的荧光发射谱如图 S4A~4D 所示. 化合物 **3c~3e** 在聚集态下的最大发射峰值分别位于 565 (**3c**), 515 (**3d**), 和 512 nm (**3e**). 化合物 **3a~3e** 的聚集态最大发射峰值相对于相应的溶液态发射峰普遍发生了红移.

当化合物 **3a~3e** 在 THF/水混合溶液中时, 它们的荧光量子效率分别增至 31% (**3a**), 20% (**3b**), 1% (**3c**), 21% (**3d**) 和 18% (**3e**), 表明除 **3c** 外, 其余 TPE 炔酮衍生物均具有典型的聚集诱导发光特性. 含有给电子基团和供电子基团的取代基均在一定程度上降低了化合物的聚集态发光效率, 而 **3c** 由于两个硝基取代基对化合物发光猝灭效应较严重, 因此在溶液态和聚集态均呈现较弱的发光. 从计算所得的 α_{AIE} 值, 从溶液态到聚集态发光效率增强最显著的是无取代基的 **3a**, 其次是丁基取代的 **3d**; 氰基取代的 **3b** 和丁氧基取代的 **3e** 的发光增强程度相当; 而硝基取代的 **3c** 没有显著的荧光增强.

2.5 TPE 炔酮衍生物对 Pd^{2+} 的选择性荧光传感

鉴于化合物 **3a~3b** 在聚集状态下具有高的发光效率, 且其分子中存在的炔酮活性基团可与金属离子发生配位, 从而影响化合物的发光行为, 因此, 我们进一步探索了它们在 THF/水混合溶剂中对金属离子的荧光响应. 为了测试它们对金属离子响应的选择性, 一系列金属离子如 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Pd^{2+} 的水溶液分别加入 **3a** 的 THF/水 ($V/V=1:9$) 混合溶液中. 如图 4 所示, 只有当加入 Pd^{2+} 时, 混合溶液的荧光强度出现了大幅下降, 是原溶液荧光强度的 1/6; 而当加入其他金属离子时, 混合溶液的荧光未出现明显的变化. 同样的, 化合物 **3b** 也表现出对 Pd^{2+} 高选择性的荧光响应(图 S5). **3a~3b** 对 Pd^{2+} 识别的高度选择性可能是由于在诸多金属离子中, Pd^{2+} 与 **3a~3b** 分子结构中的碳碳三键最容易发生较强的配位相互作用, 从而使得化合物的发光猝灭, 荧光强度大幅下降.

为了进一步探索 TPE 炔酮衍生物对 Pd^{2+} 荧光响应的灵敏度, 我们进一步研究了化合物 **3a~3b** 对不同浓度 Pd^{2+} 的荧光响应. 如图 5A 所示, 浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 **3a** 的 THF/水混合溶液在 517 nm 处发出强的绿色荧光.

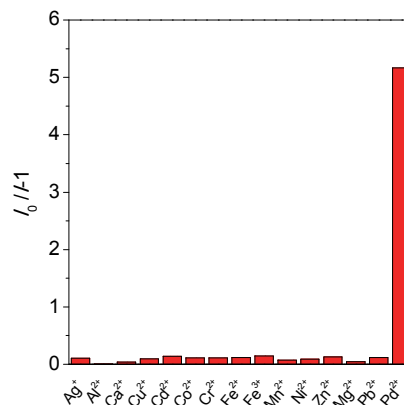


图 4 化合物 **3a** 在水的体积分数为 $\varphi_w=90\%$ 的 THF/ H_2O 混合溶液中的纳米聚集体对不同金属离子响应的相对发光强度 ($I_0/I-1$). I_0 是未加入金属离子的 **3a** 的 THF/水混合溶液的荧光强度. 溶液浓度为 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 金属离子浓度为 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 4 Changes in relative emission intensities ($I_0/I-1$) of **3a** in THF/ H_2O mixture with $\varphi_w=90\%$ water content in response to various metal ions. I_0 is the emission intensity of **3a** in the absence of metal ion in THF/ H_2O mixture with $\varphi_w=90\%$ water content. Concentration = $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration of metal ion = $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

当加入稀释后浓度相当于 1 $\mu\text{mol/L}$ 的 Pd^{2+} 水溶液时, 荧光开始明显地猝灭; 随着 Pd^{2+} 的不断加入, 溶液的荧光强度迅速地减弱; 当 Pd^{2+} 浓度增至 40 $\mu\text{mol/L}$ 时, 其荧光已基本完全猝灭. 化合物 **3a** 的相对荧光强度 ($I_0/I-1$) 变化曲线如图 5B 所示, 它的形状并不是一条直线而是向上弯曲的曲线, 表明在高浓度的 Pd^{2+} 存在时, 混合溶液体系具有更高的响应灵敏度^[18]. 与此类似, 化合物 **3b** 也表现出同样的高灵敏度(图 S6), 表明这类发光 TPE 炔酮衍生物普遍具有对 Pd^{2+} 高选择性、高灵敏度的快速荧光响应.

3 结论

在本工作中, 我们设计并便捷地合成了五个含有典型聚集诱导发光基元 TPE、炔酮基团以及不同取代基团的新型对称 TPE 炔酮衍生物 **3a~3e**, 并系统研究了不同电子给体、电子受体对于化合物发光波长和发光效率的影响. 化合物 **3a~3e** 都具有不同程度的聚集诱导发光或聚集诱导发光增强效应, 且其 AIE 性质也受到取代基团的影响. 得益于 TPE 炔酮衍生物高效的聚集态发光及其独特的活性炔酮结构, 这类化合物可与 Pd^{2+} 进行选择配位作用, 导致荧光猝灭, 可应用于对 Pd^{2+} 的荧光响应中, 具有高选择性、高灵敏度、响应迅速、可进行水相检测等特点.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

荧光绝对量子产率在 HAMAMATSU C11347-11 Quantaaurus-QY 型绝对光致发光量子产率测量系统中测

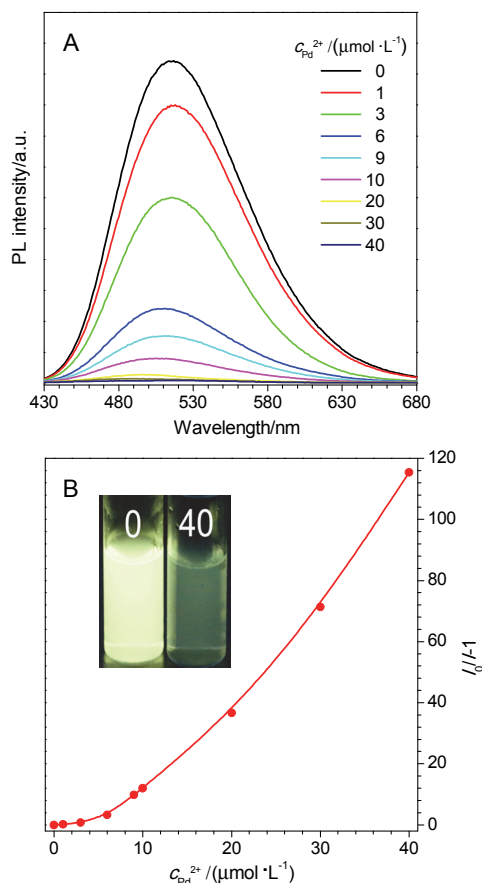


图5 (A)化合物3a在不同浓度的 Pd^{2+} 存在下水的体积分数为90%的THF/水混合溶液中的荧光光谱, (B)化合物3a对不同浓度的 Pd^{2+} 相对发光强度($I_0/I - 1$)变化趋势图, I_0 是3a在未加入 Pd^{2+} 的水的体积分数为90%的THF/水混合溶液中的荧光强度. 插图是未加入 Pd^{2+} 和加入40 $\mu\text{mol/L}$ Pd^{2+} 的混合溶液荧光照片. 溶液浓度为 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 5 (A) Fluorescence emission spectra and (B) plot of the relative emission intensities ($I_0/I - 1$) of 3a in the presence of different amount of Pd^{2+} in THF/water mixture with $\varphi_w = 90\%$ water content. I_0 is the intensity of 3a without Pd^{2+} in THF/water mixture. Inset: fluorescence photos of 3a in THF/water mixture with $\varphi_w = 90\%$ water content before and after adding 40 $\mu\text{mol/L}$ Pd^{2+} . Concentration = $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

得; 紫外-可见吸收光谱在 SHIMADZU UV-2600 型紫外-可见吸收光谱仪上测得; 荧光发射光谱在 HORIBA Fluoromax-4 型荧光光谱仪上测得; 核磁共振氢谱在 Bruker AV 500 MHz 核磁共振谱仪上测得, 以氘代氯仿(CDCl_3)作为溶剂, 四甲基硅烷为内标; 高分辨质谱(HRMS)在 Agilent1290/maXis impact 上测得.

二(三苯基膦)二氯化钯、锌粉、4-氰基苯酰氯、5-二硝基-苯酰氯在梯希爱(上海)化成工业发展有限公司(TCI)购买; 4-溴二苯甲酮、碘化亚铜、4-正丁氧基苯甲酰氯、4-正丁基苯甲酰氯、四丁基氟化铵三水合物在安耐吉化学购买; 三甲基硅乙炔、苯甲酰氯在百灵威化学购买; 三苯基膦、四氯化钛在阿拉丁化学购买; 三乙胺在润捷化学购买; 碳酸钾在强盛化学购买. 四氢呋喃、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯等溶剂均在广州化学试剂

厂购买.

4.2 二炔基四苯乙烯(化合物1)的合成

参考文献^[17]. 4-三甲基硅乙炔基-二苯甲酮的合成: 在 250 mL 的两口烧瓶中加入二(三苯基膦)二氯化钯(0.42 g, 0.6 mmol)、碘化亚铜(0.11 g, 0.6 mmol)、三苯基膦(78 mg, 0.3 mmol)、4-溴二苯甲酮(7.8 g, 30 mmol), 抽真空/通氮气三次, 除去瓶中水分和氧气. 然后向瓶中依次注射重蒸过的四氢呋喃(50 mL)、三乙胺(100 mL)和三甲基硅乙炔(6.3 mL, 30 mmol), 溶解后升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌下反应 12 h. 反应后通过过滤、乙酸乙酯洗涤除去残余固体, 滤液使用二氯甲烷和饱和食盐水萃取三次, 取下层有机层, 通过旋转蒸发仪浓缩得到粗产品. 所得产物经过硅胶柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 10 : 1$] 纯化, 得到棕黄色固体 6.8 g, 产率为 81.4%.

参考文献^[17]. 4,4'-三甲基硅乙炔基-四苯乙烯的合成: 向装有回流冷凝器的 250 mL 两口圆底烧瓶中加入 4-三甲基硅乙炔基-二苯甲酮(4.19 g, 15 mmol)和锌粉(1.95 g, 30 mmol), 抽真空/通氮气三次. 然后向瓶中注入重蒸的四氢呋喃(100 mL). 将反应液降温至 0~5 $^{\circ}\text{C}$ 后, 向圆底烧瓶中逐滴加入四氯化钛(2 mL, 18 mmol). 缓慢升温至室温, 搅拌 0.5 h, 然后回流 12 h. 反应完成后, 滴加 10%的碳酸钾水溶液. 抽滤除去固体残留, 使用二氯甲烷和饱和食盐水对有机液体萃取两次, 将所得有机层通过旋转蒸发浓缩. 所得粗产品经过硅胶柱层析(洗脱剂为石油醚)纯化, 得到亮黄色固体 3.93 g, 产率为 95%.

参考文献^[17]. 二炔基四苯乙烯(化合物1)的合成: 向 500 mL 单口圆底烧瓶中加入 4,4'-三甲基硅乙炔基-四苯乙烯(3.74 g, 7.0 mmol), 四氢呋喃(40 mL)和四丁基氟化铵三水合物(8.83 g, 28 mmol), 常温搅拌 6 h. 反应完全后, 使用二氯甲烷和水萃取. 将有机相的溶剂蒸发后得到粗产品, 经过硅胶柱层析(洗脱剂为石油醚)提纯, 得到亮黄色固体 2.49 g, 产率为 93.5%.

4.3 化合物3a~3e的合成

化合物3a的合成: 将化合物1(0.38 g, 1.0 mmol)、苯甲酰氯(0.28 g, 2.0 mmol)、二(三苯基膦)二氯化钯(28 mg, 0.04 mmol)、碘化亚铜(32 mg, 0.16 mmol)置于 100 mL 双口瓶中, 抽真空、换氮气除去瓶内氧气和水蒸气. 然后向瓶内依次注入四氢呋喃(25 mL)和三乙胺(0.3 mL), 在室温下搅拌反应 4 h. 反应完毕后, 用二氯甲烷和水萃取, 将所得的有机层通过旋转蒸发浓缩, 柱层析 [$V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯}) = 20 : 1$] 提纯. 得到黄绿色固体 0.48 g, 产率为 82%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.64~7.58 (m, 2H), 7.53~7.42 (m, 8H), 7.20~7.13 (m, 6H), 7.11~7.06 (m, 4H), 7.05~7.00 (m, 4H). IR (KBr) ν : 3058, 2195, 1640, 1597, 1579, 1500, 1447, 1314, 1289, 1212, 1172, 1010, 801, 748, 699, 651,

632 cm^{-1} . HRMS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 611.1987, found 611.1960.

化合物 **3b** 的合成: 将化合物 **1** (0.38 g, 1.0 mmol)、4-氰基苯酰氯(0.33 g, 2.0 mmol)、二(三苯基膦)二氯化钯(28 mg, 0.04 mmol)、碘化亚铜(32 mg, 0.16 mmol)置于 100 mL 两口瓶中, 抽真空换氮气除去瓶内氧气和水蒸气。然后依次注入四氢呋喃(25 mL)和三乙胺(0.3 mL), 在室温下搅拌反应 4 h。反应完毕后, 用二氯甲烷和水萃取, 将所得的有机层通过旋转蒸发浓缩, 柱层析 [$V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=20:1$] 提纯后得到黄色固体 0.59 g, 产率为 92%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.27 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.81 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.51~7.42 (m, 4H), 7.21~7.08 (m, 10H), 7.05~6.99 (m, 4H). IR (KBr) ν : 3056, 2230, 2192, 1642, 1600, 1566, 1501, 1443, 1403, 1312, 1290, 1209, 1170, 1110, 1025, 1010, 856, 752, 701, 679, 542 cm^{-1} . HRMS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 661.1892, found 661.1898.

化合物 **3c** 的合成: 将化合物 **1** (0.38 g, 1.0 mmol)、3,5-二硝基-苯酰氯(0.46 g, 2.0 mmol)、二(三苯基膦)二氯化钯(28 mg, 0.04 mmol)、碘化亚铜(32 mg, 0.16 mmol)置于 100 mL 两口瓶中, 抽真空换氮气除去瓶内氧气和水蒸气。然后依次注入四氢呋喃(25 mL)和三乙胺(0.3 mL), 在室温下搅拌反应 4 h。反应完毕后, 二氯甲烷萃取, 水洗涤, 将所得的有机层通过旋转蒸发浓缩, 柱层析 [$V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=20:1$] 提纯, 得到棕红色固体 0.45 g, 产率为 59%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.29 (s, 4H), 9.26 (s, 2H), 7.57~7.50 (m, 4H), 7.19~7.13 (m, 10H), 7.05~7.00 (m, 4H). IR (KBr) ν : 3095, 2924, 2854, 2200, 1653, 1623, 1597, 1545, 1500, 1446, 1344, 1292, 1219, 1114, 1076, 1054, 919, 844, 820, 713, 664, 574, 531 cm^{-1} . HRMS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NaO}_{10}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 791.1390, found 791.1338.

化合物 **3d** 的合成: 将化合物 **1** (0.38 g, 1.0 mmol)、二(三苯基膦)二氯化钯(28 mg, 0.04 mmol)、碘化亚铜(32 mg, 0.16 mmol)置于 100 mL 两口瓶中, 抽真空换氮气除去瓶内氧气和水蒸气。然后向瓶内依次注入四氢呋喃(25 mL)、4-正丁基-苯酰氯(0.36 mL, 2.0 mmol)和三乙胺(0.3 mL), 在室温下搅拌反应 4 h。反应完毕后, 用二氯甲烷和水萃取, 将所得的有机层通过旋转蒸发浓缩, 柱层析 [$V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=20:1$] 提纯, 得到黄绿色固体 0.59 g, 产率为 84%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.44 (d, $J=9.2$ Hz, 4H), 7.30 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.17~7.06 (m, 10H), 7.03~6.98 (m, 4H), 2.68 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 1.75~1.58 (m, 4H), 1.38~1.33 (m, 4H), 0.93 (t, $J=7.3$ Hz, 6H). IR (KBr) ν : 3056, 2957, 2929, 2860, 2195, 1638, 1602, 1569, 1500, 1443, 1413, 1312, 1289, 1216, 1172, 1110, 1075, 1025, 1008, 844, 815, 743, 699, 629, 525 cm^{-1} . HRMS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 723.3239, found 723.3254.

化合物 **3e** 的合成: 将化合物 **1** (0.38 g, 1.0 mmol)、二(三苯基膦)二氯化钯(28 mg, 0.04 mmol)、碘化亚铜(32 mg, 0.16 mmol)置于 100 mL 两口瓶中, 抽真空换氮气除去瓶内氧气和水蒸气。然后向瓶内依次注入四氢呋喃(25 mL)、4-正丁氧基-苯酰氯(0.36 mL, 2 mmol)和三乙胺(0.3 mL), 在室温下搅拌反应 4 h。反应完毕后, 用二氯甲烷和水萃取, 将所得的有机层通过旋转蒸发浓缩, 柱层析 [$V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=20:1$] 提纯, 得到黄绿色固体 0.60 g, 产率为 81%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.15 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 7.43 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.24~6.76 (m, 18H), 4.04 (t, $J=6.4$ Hz, 4H), 1.82~1.77 (m, 4H), 1.52~1.48 (m, 4H), 0.98 (t, $J=7.4$ Hz, 6H). IR (KBr) ν : 3056, 2958, 2872, 2195, 1632, 1597, 1571, 1503, 1467, 1422, 1291, 1257, 1219, 1162, 1114, 1069, 1022, 1001, 844, 753, 700, 629, 507 cm^{-1} . HRMS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 755.3137, found 755.3077.

辅助材料(Supporting Information)

化合物 **3c**~**3e** 的核磁共振氢谱, 化合物 **3a**~**3e** 的红外光谱, 化合物 **3b** 在不同含水量 THF/ H_2O 溶液中的荧光光谱图, 化合物 **3c**~**3e** 在 THF 和含水量为 90 vol% 的 THF/水混合溶液中的荧光光谱, 化合物 **3b** 对不同金属离子响应的相对荧光强度图及其 THF/水混合溶液在不同 Pd^{2+} 浓度下的荧光光谱。

References

- [1] (a) Chen, H. C.; Ching, K. C.; Fang, M. H.; Ching, F. S.; Pi, T. C.; Chin, H. L. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 560. (b) You, S.; Cai, Q.; Zheng, Y.; He, B.; Shen, J.; Yang, W.; Yin, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16327.
- [2] (a) Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Science* **1994**, *265*, 765. (b) Chen, C. T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389.
- [3] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 4332.
- [4] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [5] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- [6] Li, S.; Langenegger, S. M.; Häner, R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5835.
- [7] (a) Singh, A.; Lim, C. K.; Lee, Y. D.; Maeng, J. H.; Lee, S.; Koh, J.; Kim, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8881. (b) Xi, W.; Gong, Y.; Mei, B.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Chen, B.; Wu, J.; Tian, Y.; Zhou, H. *Sensors and Actuators B* **2014**, *205*, 158.
- [8] (a) Sun, J. B.; Zhang, G. H.; Jia, X. Y.; Xue, P. C.; Lu, R. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 165. (孙静波, 张恭贺, 贾小宇, 薛鹏冲, 贾俊辉, 卢然, 化学学报, **2016**, *74*, 165.) (b) Jackson, S. L.; Rananaware, A.; Rix, C.; Bhosale, S. V.; Latham, K. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3067.
- [9] Aldred, M. P.; Li, C.; Zhang, G. F.; Gong, W. L.; Li, A. D.; Dai, Y.; Ma, D.; Zhu, M. Q. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7515.
- [10] (a) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899. (b) Wu, P. T.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4618. (c) Ahmed, E.; Subramanian, S.; Kim, F. S.; Xin, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7207. (d) Ahmed, E.; Ren, G.; Kim, F. S.; Hollenbeck, E. C.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4563.
- [11] (a) Kim, E.; Park, S. B. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1646. (b) Tao, S.; Li, L.; Yu, J.; Jiang, Y.; Zhou, Y.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Zhang, X.

- Kwon, O. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1284. (c) Xia, Z. Q.; Shao, A. D.; Li, Q.; Zhu, S. Q.; Zhu, W. H. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 351. (夏志清, 邵安东, 李强, 朱世琴, 朱为宏, 化学学报, **2016**, *74*, 351.)
- [12] (a) Zhao, Q.; Zhang, X. A.; Wei, Q.; Wang, J.; Shen, X. Y.; Qin, A.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11671. (b) Yu, W.; Wu, Y.; Chen, J.; Duan, X.; Jiang, X. F.; Qiu, X.; Li, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 51257.
- [13] (a) Cho, D. G.; Sessler, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1647. (b) Kielhorn, J.; Melber, C.; Keller, D.; Mangelsdorf, I. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2002**, *205*, 417.
- [14] (a) Kim, J. S.; Quang, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3780. (b) Yang, Y.; Zhao, Q.; Feng, W.; Li, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 192.
- [15] (a) Chen, X.; Li, H.; Jin, L.; Yin, B. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2537. (b) Cui, H.; Chen, H.; Pan, Y.; Lin, W. A. *Sensors and Actuators B* **2015**, *219*, 232.
- [16] Wang, Z.; Lu, X. *Chem. Commun.* **1996**, 535.
- [17] Yuan, W. Z.; Yu, Z. Q.; Tang, Y.; Lam, J. W.; Xie, N.; Lu, P.; Chen, E. Q.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9618.
- [18] Liu, J.; Zhong, Y.; Lu, P.; Hong, Y.; Hong, Y.; Lam, J. W.; Faisal, M.; Yu, Y.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 426.

(Cheng, B.)