

含不同烷基链四苯基丁二烯衍生物的聚集诱导发光及力致变色性能

张璐璐^a 王媛媛^a 朱贵楠^b 戴文博^b 赵紫璇^a
赵盈^a 支俊格^{*,a} 董宇平^b

(^a北京理工大学 化学与化工学院 北京 100871)

(^b北京理工大学 材料学院 北京 100871)

摘要 设计合成了带有不同长度烷基链、不同极性取代基的四苯基丁二烯(TPB)衍生物 TPB-COOCH₃-1~6 和 TPB-COOH-1~6, 目标化合物均具有显著的聚集诱导发光(AIE)特性及较高的固态荧光量子效率. 烷基链长及取代基极性都会影响目标化合物在聚集时分子排列及分子运动的受限程度, 从而调控其 AIE 行为. 带有羧酸甲酯的 TPB-COOCH₃-1~6 中, 丙基取代的 TPB-COOCH₃-3 在四氢呋喃/水(THF/H₂O)体系中荧光发射增强最为显著; 而羧基取代的 TPB-COOH-1~6 中, 因亲水性增加, 己基取代的 TPB-COOH-6 荧光强度增加的倍数最大; 并且, TPB-COOH 系列化合物荧光增强的倍数明显低于相同烷基取代的甲酯衍生物 TPB-COOCH₃, 此外, 牛血清白蛋白、人血清白蛋白和带有羧基的 AIE 化合物掺杂时明显影响其固态时的发光及其力致变色性质, 尤其是研磨后会明显提高其荧光强度.

关键词 聚集诱导发光; 四苯基丁二烯; 烷基链长度; 高荧光量子效率; 力致变色

Aggregation-Induced Emission and Mechanochromism of the Tetraphenylbutadiene Derivatives Containing Different Alkyl Chains

Zhang, Lulu^a Wang, Yuanyuan^a Zhu, Guinan^b Dai, Wenbo^b Zhao, Zixuan^a
Zhao, Ying^a Zhi, Junge^{*,a} Dong, Yuping^b

(^a Beijing Institute of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing 100871, China)

(^b Beijing Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Beijing 100871, China)

Abstract Series of 1,1,4,4-tetraphenylbuta-1,3-diene (TPB) derivatives, named TPB-COOCH₃-1~6 and TPB-COOH-1~6 containing different alkyl chains and polar substituents, were designed and synthesized by terminal alkyne dimerization and Pd-catalyzed cross-coupling, etc. The target compounds were characterized by ¹H nuclear magnetic resonance, ¹³C nuclear magnetic resonance, mass spectrum, Fourier transform infrared, from which satisfactory results to their molecular structures were obtained. They all have good thermal stabilities with high decomposition temperatures above 310 °C based on thermogravimetric analysis. Investigation of the photophysical properties indicated that the target compounds exhibited significant aggregation-induced emission (AIE) features with higher α_{AIE} ($\alpha_{\text{AIE}} = \Phi_{\text{PL,solid}}/\Phi_{\text{PL,solu}}$) values of 20.5~49.6 for TPB-COOCH₃-1~6 and 14.4~26.3 for TPB-COOH-1~6, and their photoluminescence quantum yields in solid state ($\Phi_{\text{PL,solid}}$) were determined as high as 71.3%~89.1% and 34.5%~73.2% for TPB-COOCH₃-1~6 and TPB-COOH-1~6, respectively. The different lengths of alkyl chains and the polarity of the other substituent had obvious effect on the regular molecular stacking of the target compounds when they were forced to aggregate or precipitate, which affects the intermolecular interaction and the restriction degree of the rotators, consequently influenced their AIE behavior in the tetrahydrofuran (THF)/H₂O mixtures. For the compounds TPB-COOCH₃-1~6 containing methyl esters and different alkyl chains, TPB-COOCH₃-3, which is with *n*-propyl, exhibited the most significant fluorescence enhancement ($I/I_0=26.0$) in the THF/H₂O mixtures. While, for TPB-COOH-1~6 containing -COOH and alkyl chains, TPB-COOH-6, which is with *n*-hexyl, had the maximum I/I_0 ($I/I_0=15.7$) due to the increase of hydrophilicity. Careful comparison revealed that the I/I_0 and $\Phi_{\text{PL,solid}}$ values of TPB-COOCH₃-1~6 were higher than those of TPB-COOH-1~6 containing same alkyl chains under the same measuring condition, mainly attributing to the interaction between the -COOH groups or between -COOH and the polar solvent molecules, which increasing the nonradiative energy decay and weakening fluorescence emission. Furthermore, the incorporation of bovine serum albumin (BSA) and human serum albumin (HSA) into TPB-COOH significantly enhanced the solid-state fluorescence emission, and the BSA and HSA also influenced the mechanochromic properties of the AIEgens containing -COOH. Especially, the fluorescence intensity increased obviously after grinding the doped system of TPB-COOH-2 and BSA, mainly because the existence and steric hindrance of BSA molecules weakened the π - π interaction of the planarized TPB-COOH-2 molecules, which effectively inhibiting the intramolecular rotation of benzene ring and reducing the nonradia-

* E-mail: zhijunge@bit.edu.cn

Received December 12, 2021; published January 22, 2022.

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

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21374010).

国家自然科学基金(No. 21374010)资助项目.

tive energy loss.

Keywords aggregation-induced emission; tetraphenylbutadiene; alkyl chains; high fluorescence quantum yield; mechanochromism

1 引言

传统有机发光材料在固态中不发光或弱发光,限制了其应用范围,2001年唐本忠团队提出了聚集诱导发光(aggregated-induced emission, AIE)现象^[1],他们合成的硅杂环戊二烯(Silole)在溶液中不发光,固态时却发光强烈,并具有高固态量子效率,为解决有机发光材料在固态或聚集态发光效率低、避免光电器件制作中的聚集淬灭提供了有效的途径,引起化学、物理、材料和生物医学等领域研究者的极大关注^[2-6].在AIE家族中,四苯基乙烯(TPE)因其扭曲的分子构象阻碍了分子间 π - π 相互作用而在聚集或固态时具有很高发光效率,且易于制备而成为普遍使用的AIE活性物质的构筑基元^[4-6].董宇平课题组将TPE的主链共轭结构延长,得到具有AIE活性的1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯(四苯基丁二烯,TPB),修饰后的TPB衍生物可用于化学生物传感和光电材料等领域^[7-12];而且TPB的分子结构易于调控,通过分子设计可以引入噻吩、吡啶、咪唑等构筑具有不同光物理性质的AIE分子^[9,13-15].如含噻吩的1,3-丁二烯衍生物^[9],可以用于 Ce^{3+} 的高灵敏性和选择性的化学传感器,检测限低至 $2.27\text{ }\mu\text{mol/L}$;通过去质子化的羧基取代衍生物分别和金属离子 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 配位制备了一系列金属有机框架(MOF)^[10],不仅表现出特殊的光物理性质,还能灵敏检测含能五元杂环类爆炸物;将二苯胺或三苯胺引入到TPB核上时,因TPB的大平面共轭与扭曲的结构有助于电荷传输,有望应用于钙钛矿太阳能电池的空穴运输材料^[11].同时,因TPB具有大扭转角,TPB衍生物常表现出力致变色行为^[16-17].分子在受到外部机械力的刺激下,扭曲的结构趋于平面化而改变其共轭效应,从而改变其荧光颜色;力致变色物质具有易于检测、观察等特点,在传感器、防伪领域有广泛的应用^[18-20].

AIE这一光物理概念提出后的20多年里,科研工作者在深入理解AIE机理、拓宽AIE物质应用领域的同时,也在极力探讨AIE分子的构效关系^[16-17,21-22].研究发现,通过调节AIE分子的结构、尺寸、形状以及带有不同电子效应和空间效应的共轭基团的构型,或者引入不同长短、性质、功能的取代基团来调节分子间的相互作用,从而调控结构—分子堆积—性能间的关系,以获得不同光物理性质和应用的AIE活性物质^[16-17,21-26].如,丁丹和刘斌等通过调整烷基链长度和取代基位置制备了系列近红外AIE化合物,通过优化分子结构来调控其AIE特性,自组装得到的AIE纳米粒子,可用于高对比度图像介导的肿瘤切除^[27].佟斌等设计合成了系列不同烷基链长度的多芳基吡咯衍生物,烷基链长度对分子

堆积紧密程度及分子内旋转阻碍有明显影响,从而调控其AIE性质^[28].赵娜和唐本忠等报道了含有不同烷基链的吡啶盐功能化TPE衍生物,烷基链长度的变化改变了分子的疏水性,使得目标分子在水介质中表现出相反的发光性质,并且增加烷基链的长度可以改变其分子构象,以调节固态发光颜色及其自组装行为^[29].霍延平等报道的带有不同烷氧链的TPE衍生物中,烷氧链的长度会影响分子间的相互作用及其分子排列,不仅使其固态发光各异,还会影响其力致变色行为^[30].总之,AIE分子结构上的细微变化,甚至是分子构型的变化都可能使分子在外力场下的细微运动以及分子堆积排列、分子间相互作用产生影响,从而调控其光物理性质.

基于此,本研究通过调节取代烷基链的长度以及取代基的极性设计合成了系列AIE活性的TPB衍生物,探索了不同烷基链与取代基对其光物理性质的影响.通过研究烷基链长与取代基的极性引起的目标分子亲水性差异及分子排列模式不同对其发光行为的影响,探讨其构效关系.此外,分别考察了牛血清白蛋白(BSA)、人血清白蛋白(HSA)与带有羧基的TPB-COOH-2组成掺杂体系的光物理性质及其力致变色行为,为设计力致变色、力致发光的掺杂材料提供思路.

2 结果与讨论

2.1 合成与结构表征

目标化合物的合成路线如图1所示,以取代苯乙炔为原料,经过端炔二聚、Pd催化的交叉偶联等制备了TPB衍生物TPB-COOCH₃-1~6和TPB-COOH-1~6^[7,31].通过核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱及质谱等表征了其分子结构(支持信息,图S2~S14).热重分析(TGA)结果表明目标化合物的热分解温度 $T_{5\%}$ 均高于 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$,具有良好的热稳定性(支持信息,图S15).

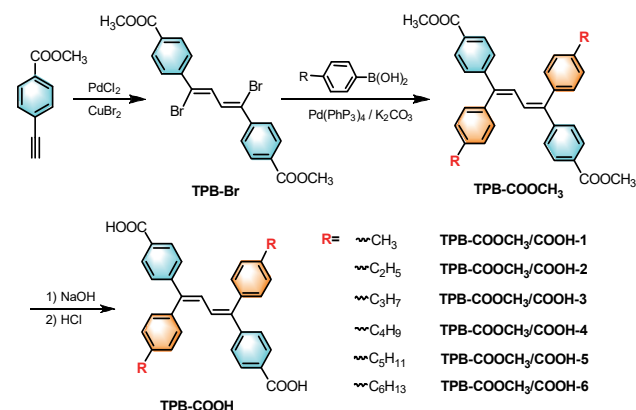


图1 化合物TPB-COOCH₃/COOH-1~6的合成路线

Figure 1 The synthetic route of TPB-COOCH₃/COOH-1~6

2.2 AIE 特性

四苯基丁二烯(TPB)是典型的 AIE 构筑单元^[3], 据此首先测试了目标化合物 TPB-COOCH₃-1~6 和 TPB-COOH-1~6 在四氢呋喃/水(THF/H₂O)混合体系的光物理性质, 结果如图 2 和图 S16~S22(支持信息)所示, 相关数据总结于表 1.

TPB-COOCH₃-1~6 和 TPB-COOH-1~6 的 THF 溶液在 250~275 nm 处出现的紫外-可见吸收峰由苯环 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的, 365~373 nm 出现的最大吸收峰则归属于 TPB 分子骨架构成的更大共轭结构(支持信息, 图 S16, S17). 并且, 两个系列目标化合物在 THF 溶液中的紫外-可见吸收光谱相似, 表明烷基链的长度及酯键是否水解对其吸收光谱影响较小^[28,30,32].

TPB-COOCH₃-1~6 和 TPB-COOH-1~6 在 THF/H₂O 混合溶液中荧光光谱及发射强度随水体积百分含量(ϕ_w)的变化见图 2 和 S18~S19; 下面以 TPB-COOCH₃-3 和 TPB-COOH-6 为例详细说明. 由图 2 可知, 在纯 THF 中, TPB-COOCH₃-3 和 TPB-COOH-6 几乎不发光, 水含量较低时, 随 ϕ_w 的增加, 荧光强度略有降低, 主要是水的加入导致溶液极性增加, 分子间的相互作用增加了非辐射能量的损耗, 使荧光强度随之降低^[29]; 直到 $\phi_w > 60\%$ 时, 荧光强度则迅速增加; 且两个化合物均在 $\phi_w = 95\%$ 时相对荧光强度(I/I_0)达到最大, 分别是 26.0 和 15.7, 这是因为适量的不良溶剂水可以使分子发生聚集形成聚集体, 使分子运动被抑制, 从而降低激发态的能量损耗, 辐射跃迁能量增加, 荧光发射增强; 说明 TPB-COOCH₃-3 和 TPB-COOH-1~6 均表现出典型的 AIE 特性^[1,30,32]. 但是进一步增加水含量时, 过量的水会导致分子聚集过快, 使聚集体内部缺陷增多, 分子内

运动受限程度下降, 非辐射能量损耗增加, 致使荧光强度略有降低^[33-34]. 同时, 随着水含量的增加, 目标化合物在 THF/H₂O 混合溶液中的最大吸收波长红移, 紫外-可见吸收峰半峰宽增加(支持信息, 图 S16~S17), 并伴有明显拖尾现象, 说明分子发生了聚集; 再者, TPB-COOCH₃-3 和 TPB-COOH-6 在 $\phi_w = 60\%$ 时聚集体粒径分别是 446 和 332 nm, 明显高于 $\phi_w = 0\%$ 时的粒径 (44 和 41 nm)(支持信息, 图 S20), 进一步说明形成了纳米聚集体. 以上分析共同说明 TPB-COOCH₃-1~6 和 TPB-COOH-1~6 均具有显著的 AIE 特性^[32,34]; 并且均具有较高的 AIE 因子 α_{AIE} , 分别是 20.5~49.6 和 14.4~26.3(表 1).

2.3 AIE 特性的影响因素

2.3.1 烷基链长的影响

图 3 是目标化合物在 THF/H₂O 体系中的 I/I_0 随 ϕ_w 的变化趋势对比图. 由图可知, TPB-COOCH₃-1~6 的 I/I_0 随 ϕ_w 的变化趋势比较接近(图 3(a)), 并且 I/I_0 最大值 ($I/I_{0,max}$) 均出现在 $\phi_w = 95\%$ 处, 在 THF/H₂O 体系中具有相似的 AIE 行为, 主要因为 TPB-COOCH₃-1~6 具有相同的 AIE 构筑基元 TPB. 尽管如此, 烷基链长对其 $I/I_{0,max}$ 也有明显影响, 正丙基取代的 TPB-COOCH₃-3 具有最高的 $I/I_{0,max}$, 烷基链太长或太短时 $I/I_{0,max}$ 都会明显下降(图 3(a)插入图); 同时, 其 α_{AIE} 也具有相同的变化趋势(表 1); 说明烷基链长度会影响聚集体中分子的排列和运动^[28-30,35]. 烷基链短时, 对聚集体内分子运动的限制较弱; 烷基链过长则会导致聚集体内分子间相互作用距离增加, 使分子运动受限程度下降, 从而 $I/I_{0,max}$ 明显下降. 仔细对比发现, 甲基和乙基取代时, $\phi_w = 80\%$ 时

表 1 TPB-COOCH₃-1~6 和 TPB-COOH-1~6 的光物理数据Table 1 The photophysical data of TPB-COOCH₃-1~6 and TPB-COOH-1~6

样品	溶液 ^a						固体		α_{AIE} ^d
	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	$\Delta\lambda^b/nm$	$\Delta\nu_{st}^b/cm^{-1}$	$\Phi_{PL}^c/\%$	I/I_0	λ_{em}/nm	$\Phi_{PL}^c/\%$	
TPB-COOCH ₃ -1	368	470	102	5934	3.7	12.8	462	76.5	20.5
TPB-COOCH ₃ -2	368	470	102	5934	3.8	18.5	460	80.1	20.6
TPB-COOCH ₃ -3	370	472	102	5840	1.8	26.0	472	87.3	49.6
TPB-COOCH ₃ -4	373	471	98	5614	1.9	22.9	470	89.1	47.1
TPB-COOCH ₃ -5	370	471	101	5796	2.1	19.3	470	87.5	41.9
TPB-COOCH ₃ -6	370	471	101	5796	2.2	19.0	470	71.3	32.4
TPB-COOH-1	365	471	106	6166	3.9	11.3	496	55.6	14.4
TPB-COOH-2	365	470	105	6120	2.4	8.2	480	34.5	14.5
TPB-COOH-3	368	471	103	5979	2.1	11.6	500	42.8	20.8
TPB-COOH-4	368	472	104	6024	2.4	12.9	490	52.3	22.2
TPB-COOH-5	368	475	107	6158	2.3	14.9	492	60.9	26.3
TPB-COOH-6	368	475	107	6158	3.0	15.7	493	73.2	24.7

^a THF 溶液; ^b 斯托克斯位移: $\Delta\nu_{st}(cm^{-1}) = 1/\lambda_{abs} - 1/\lambda_{em}$; ^c 荧光量子效率; ^d $\alpha_{AIE} = \Phi_{PL,solid}/\Phi_{PL,solu}$ ($\Phi_{PL,solid}$ 和 $\Phi_{PL,solu}$ 分别指固态和纯 THF 溶液中的荧光量子效率).

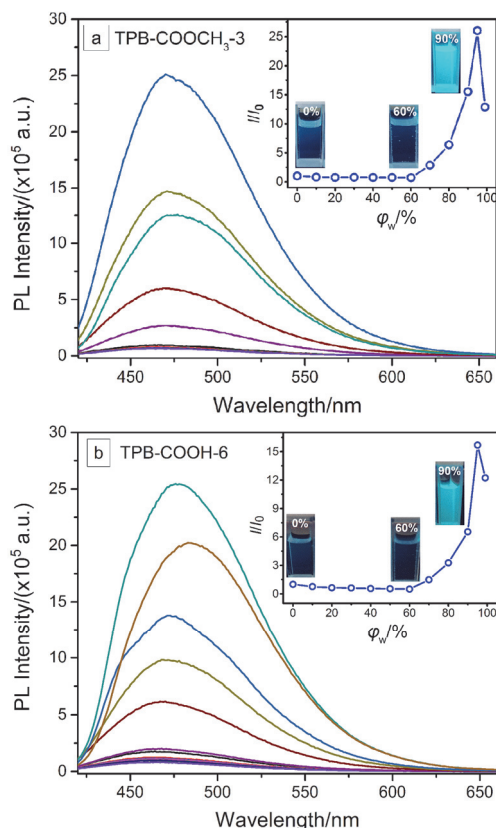


图2 TPB-COOCH₃-3 (a)和TPB-COOH-6 (b)在THF/H₂O中的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm; 10^{-5} mol/L) (插入图为相对荧光强度(I/I_0)随 ϕ_w 的变化曲线及其荧光照片, I_0 和 I 分别是在纯THF和THF/H₂O混合溶液中的荧光强度)

Figure 2 Fluorescence spectra of TPB-COOCH₃-3 (a) and TPB-COOH-6 (b) in THF/H₂O mixtures ($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm; 10^{-5} mol/L) (The inserts are the plot of I/I_0 vs. ϕ_w and their fluorescence images, I_0 and I are the PL intensities in pure THF and THF/H₂O mixtures, respectively)

荧光强度开始增加(图3(a)),但是更长烷基链取代的目标化合物则在 $\phi_w=70\%$ 时荧光发射就明显增强;烷基链越长,TPB-COOCH₃系列化合物的水溶性则越差,因此在更低水含量时AIE分子就会发生有效聚集,使分子运动受限,荧光发射开始增强。

2.3.2 极性基团的影响

羧基衍生物TPB-COOH-1~6的 I/I_0 随 ϕ_w 的变化趋势也基本相似(图3(b)),除甲基取代的TPB-COOH-1在 $\phi_w=90\%$ 时出现 $I/I_{0,\text{max}}$ 外,其他五个化合物均出现在 $\phi_w=95\%$,并且 $I/I_{0,\text{max}}$ 随着烷基链长的增加而增大(图3(b)插入图)。与TPB-COOCH₃-1~6相比,羧酸的引入使得TPB-COOH-1~6具有更好的亲水性,且明显影响其AIE行为。随着疏水烷基链长度的增加,TPB-COOH-1~6的亲水性减弱,在THF/H₂O混合溶液中更易于形成有效的聚集体,从而限制分子运动使其荧光增强;同样, α_{AIE} 值也随着烷基链长的增加而增大(表1)。同时,羧基的亲水性使得TPB-COOH-1~5在更高的水

含量 $\phi_w=80\%$ 时才能发生有效聚集,荧光增强;但疏水烷基链最长的TPB-COOH-6则在 $\phi_w=70\%$ 时荧光发射即开始增强,与TPB-COOCH₃-1~6系列类似。同时,相同水含量时,TPB-COOCH₃-1~6比羧基取代的TPB-COOH-1~6具有更高的 I/I_0 和 α_{AIE} 值(图3, S21, 表1),主要是极性羧基的存在及其与极性溶剂分子间的相互作用会消耗激发态的能量,从而影响其AIE性质^[29,36]。

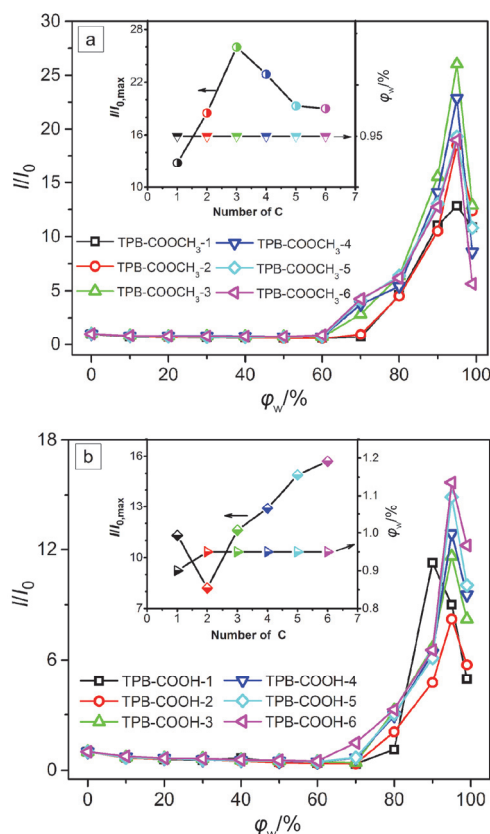


图3 TPB-COOCH₃-1~6 (a)和TPB-COOH-1~6 (b)在THF/H₂O混合溶液中 I/I_0 随 ϕ_w 的变化趋势(插入图为 I/I_0 的最大值($I/I_{0,\text{max}}$)及相应水含量随烷基链碳原子个数的变化曲线)

Figure 3 The curves of I/I_0 vs. ϕ_w in THF/H₂O mixtures for TPB-COOCH₃-1~6 (a) and TPB-COOH-1~6 (b) (The inserts are the plots of the maximum I/I_0 values ($I/I_{0,\text{max}}$) and the corresponding ϕ_w changing with the number of carbon atom in the alkyl groups)

此外,TPB-COOCH₃-1~6和TPB-COOH-1~6均具有较高的固态荧光量子效率(表1),尤其TPB-COOCH₃系列化合物,最高量子效率达到89.1%,带有羧基的TPB-COOH系列其最高量子效率为73.2%。同时,两个系列化合物均具有较大的斯托克斯位移(表1),表明其吸收光谱和发射光谱之间重叠较少,可望用于生物成像及光电材料领域^[13,37]。

2.4 单晶结构及理论计算

为了深入研究烷基链对目标化合物聚集诱导发光性能的影响,通过密度泛函理论(DFT)计算了化合物

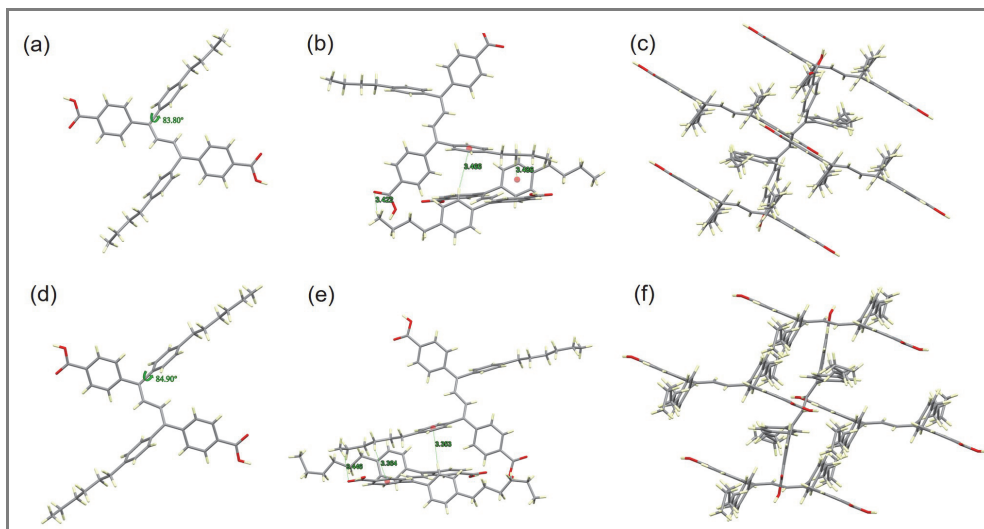


图4 TPB-COOH-4 (a~c) (CCDC 2123962)和 TPB-COOH-6 (d~f) (CCDC 2123963)的单晶结构及其分子排列

Figure 4 The crystal structures, molecular packing patterns of TPB-COOH-4 (a~c) (CCDC 2123962) and TPB-COOH-6 (d~f) (CCDC 2123963)

TPB-COOH-1~6 的分子轨道和电子云分布(支持信息, 图 S22). 结果显示, TPB-COOH 系列的最高占据分子轨道(HOMO)能级主要分布在羧基及四苯基丁二烯骨架上, 最低未占分子轨道(LUMO)轨道主要分布在羧基及与其相连的苯环上, TPB-COOH-1~6 的 HOMO、LUMO 能级和能级差(ΔE)相差很小, 其光物理性质差异较小^[28,38].

采用溶剂缓慢挥发的方式培养单晶, 得到了 TPB-COOH-4 和 TPB-COOH-6 的单晶结构(图 4 及表 S1, S2), 两者均属于 $P2_1/c$ 晶体空间群. 由图 4 给出的分子结构及相互作用可知, 带有羧酸的苯环和丁二烯形成平面结构, 带有烷基链的苯环与该平面间的扭转角分别是 83.80° 和 84.90° , 即此两个苯环垂直于丁二烯平面, 说明 TPB-COOH-4 和 TPB-COOH-6 具有典型的扭曲分子构象^[7,29], 此构象有利于避免分子间紧密的 π - π^* 堆积, 减少激发态时分子间电子和能量转移引起的非辐射能量损耗, 获得高固态量子效率, 还会表现出良好的力致变色性质^[18,39-40]. 并且, 两个化合物分子呈现层层错落堆积的模式排列(图 4 及支持文件 2 和 3); 其分子间的 C—H $\cdots$ π 相互作用距离分别为 0.347 nm、0.349 nm 和 0.335 nm、0.336 nm, C—H $\cdots$ O 相互作用分别为 0.342 nm 和 0.345 nm, 小于 π - π^* 相互作用距离 0.360 nm, 因此, 分子间可以产生多个 C—H $\cdots$ π 和氢键相互作用, 能有效抑制聚集态时分子运动而阻断非辐射能量衰减通道, 从而提高发光效率, 使之具有显著的 AIE 特性^[7,30,38].

2.5 蛋白质对 TPB-COOH 光物理性质的影响

2.5.1 对固态发光的影响

带有活性位点的 AIE 分子易于与其他物质作用而改变其聚集态时的分子堆积排列模式, 从而改变其光物理性质; TPB-COOH 系列化合物具有 AIE 活性, 并带有

官能团羧基, 且 TPB 衍生物常具有力致变色性能^[7,40], 因此考察了牛血清白蛋白(BSA)和人血清白蛋白(HSA)对 TPB-COOH 系列化合物光物理性质影响, 结果见图 5 和 S23.

BSA 和 HSA 固体在 365 nm 紫外光辐照下发光微弱, 固态 TPB-COOH 系列化合物均发射明亮的蓝绿色荧光(支持信息, 图 S23(a)). 按质量比 1 : 1 把 BSA 和 HSA 粉末掺入化合物 TPB-COOH-2 中, 所得固态混合物的荧光强度明显增强, 分别增至 TPB-COOH-2 的 6.2 倍和 3.2 倍(图 5); 掺杂了 BSA 的 TPB-COOH-4 样品的荧光强度也增至原来的 4 倍(支持信息, 图 S23(b)); 且掺杂后的混合样品最大发射波长均略有蓝移(图 5 和 S23); 说明蛋白质的掺杂会明显影响 TPB-COOH 化合物的荧光发射.

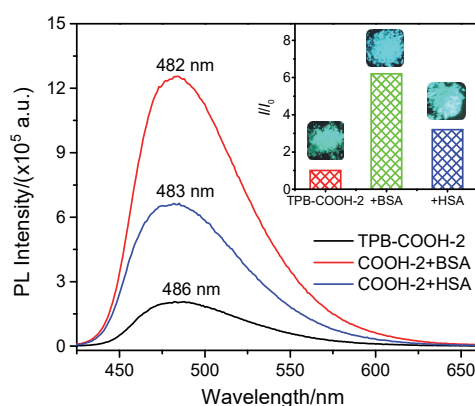


图5 TPB-COOH-2 及其与 BSA 和 HSA 混合物(即 COOH-2+BSA 和 COOH-2+HSA)的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=398$ nm; 插入图是相应的 I/I_0 和荧光照片)

Figure 5 Fluorescence spectra of TPB-COOH-2, COOH-2+BSA and COOH-2+HSA ($\lambda_{\text{ex}}=398$ nm; the inserts are the corresponding I/I_0 and fluorescence images)

2.5.2 对力致变色性质的影响

TPB-COOH 系列化合物中带有烷基链的苯环和丁二烯平面间具有大扭转角, 因此具有力致变色性质^[7], 以 TPB-COOH-2 为例探究蛋白质的掺杂对其力致变色性能的影响。

按照质量比 1 : 1 的比例分别将 BSA 和 HSA 掺杂在化合物 TPB-COOH-2 中得到混合物样品 COOH-2+BSA 和 COOH-2+HSA. 将三个样品研磨后, 其最大发射波长均发生红移, 但发射强度明显不同; 用二氯甲烷 (DCM) 溶解沉淀后的样品发射波长可以恢复原始状态, 但发射强度的变化也明显不同 (图 6 和图 S24). TPB-COOH-2、COOH-2+BSA 和 COOH-2+HSA 都表现出力致变色效应, 归因于其主发色团均是四苯基丁二烯 (TPB)^[7-8]. TPB 分子中带有烷基链的苯环垂直于丁二烯平面, 因此, 充分研磨后会整个分子趋于平面化, 共轭程度增加, 使发射波长红移^[25,32,41-42]. 对于化合物 TPB-COOH-2, TPB 结构的平面化会增强其 π - π 相互作用, 加大了非辐射能量损耗, 因此研磨后荧光强度降低, 用 DCM 处理后恢复到原始态, 其荧光光谱也完全恢复 (图 6 和 S24(a)). 而混合物 COOH-2+BSA 研磨后, 荧光强度明显增强, 其相对荧光强度 ($I/I_0 = 2.2$) 大于 TPB-COOH-2 ($I/I_0 = 0.45$); 同时, COOH-2+HSA 研磨后样品的 $I/I_0 = 0.98$, 也明显高于 TPB-COOH-2 (图 6 和 S24(b, c)), 说明掺杂了蛋白质的样品在研磨过程中, 尽管 TPB 结构趋于平面化, 但是蛋白质的存在及其空间位阻能够减弱平面分子间的 π - π 相互作用、有效抑制了苯环的自由旋转, 使其荧光发射增强. 此外, 两种蛋白质具有 24% 氨基酸序列的差异, BSA 含有 2 个色氨酸残基 (Trp134 和 Trp213), HSA 只有 1 个 (Trp214), 二者的极性及其与其他物质的结合存在明显差异^[43-44]; 因此, 二者与 TPB-COOH-2 之间的氢键作用以及产生的空间阻碍也会有明显不同, 继而对 COOH-2+BSA 和 COOH-2

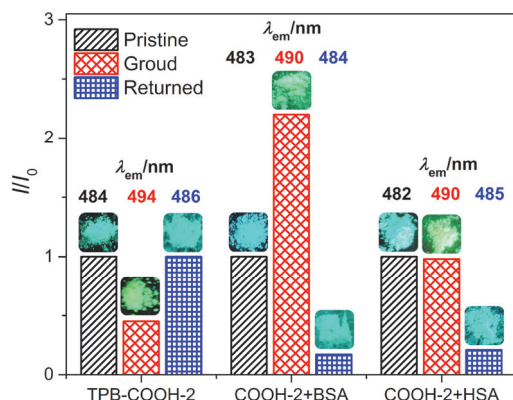


图 6 TPB-COOH-2, COOH-2+BSA 和 COOH-2+HSA 在研磨前后及用 DCM 溶解沉淀后样品的相对荧光强度 (I/I_0)、最大发射波长 (λ_{em}) 及其相应的荧光照片

Figure 6 The I/I_0 , λ_{em} of the pristine, ground and returned solid samples of TPB-COOH-2, COOH-2+BSA, COOH-2+HSA, and their fluorescence images

+HSA 研磨前后荧光强度增强的作用也产生差异 (图 5 和 6). 用 DCM 溶解共沉淀后, TPB-COOH-2 与蛋白质之间的作用增强, 使非辐射能量的损耗增大, 因此荧光强度均明显减低 (图 6 和 S24(b, c)).

通过红外光谱及粉末 X 射线衍射 (PXRD) 探究蛋白质与 TPB-COOH-2 的相互作用及对其力致变色影响的机制. 由红外谱图可知, 无论是加入 BSA 或 HSA 的混合样品, 或是研磨后, 其红外光谱均未出现明显的变化 (图 7(a) 和 S25), 说明掺杂及研磨过程中均未产生新的化学键. 据其 PXRD 图, 三个初始样品均出现尖锐的衍射峰 (图 7(b~d) 和 S26), 表明其具有有序晶体结构. 研磨后, TPB-COOH-2 的大部分晶体衍射峰消失, 并在 $10^\circ \sim 22^\circ$ 之间出现了弥散的衍射峰 (图 7(b)), 研磨使晶体塌陷, 结晶度降低, 而且分子结构的平面化使之发射强度下降并出现红移^[32,41-42]; 用 DCM 溶解沉淀后, 原有的晶体衍射峰全部恢复, 荧光光谱也恢复至初始状态. 混合样品 COOH-2+BSA 和 COOH-2+HSA 在研磨后, 出现了更为弥散的衍射峰, 原有尖锐的晶体衍射峰也略有减弱 (图 7(c, d)), 说明晶体部分塌陷, 因蛋白质分子的存在及其阻碍作用, TPB 结构平面化引起的非辐射能量损耗会明显下降, 因此研磨后的 I/I_0 明显高于纯 TPB-COOH-2. DCM 处理后, 蛋白质分子更易沉淀并将部分 TPB-COOH-2 分子包埋, 加之二者之间相互作用的增强会损耗激发态的能量, 使发光变弱.

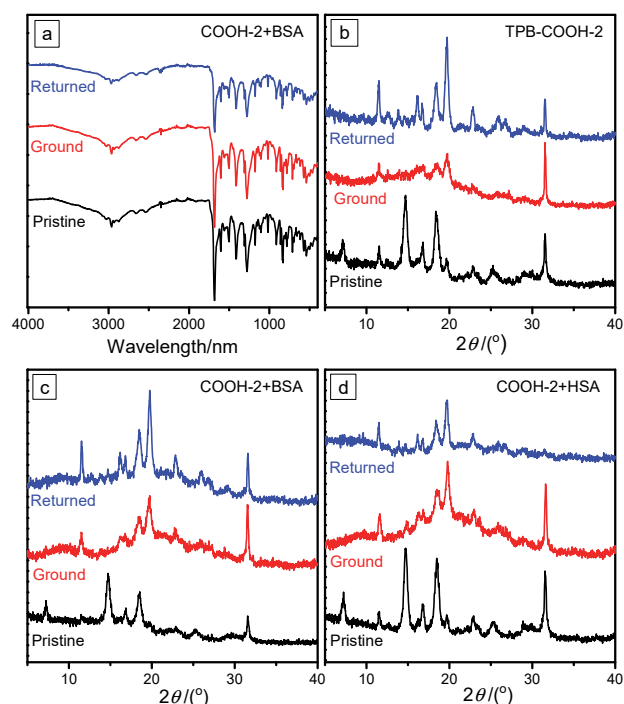


图 7 研磨前后及 DCM 溶解沉淀后 (a) COOH-2+BSA 的红外谱图; (b) TPB-COOH-2, (c) COOH-2+BSA, (d) COOH-2+HSA 的 PXRD 谱图

Figure 7 IR spectra of (a) COOH-2+BSA; and PXRD patterns of (b) TPB-COOH-2, (c) COOH-2+BSA, (d) COOH-2+HSA in their pristine, ground and returned states

3 结论

本文设计合成了不同烷基取代的 AIE 活性四苯基丁二烯衍生物 TPB-COOCH₃-1~6 和 TPB-COOH-1~6。所有目标化合物均具有较高的固态荧光量子效率; 并且聚集态荧光强度是其单分子状态下的 8~30 倍, 其 AIE 因子 α_{AIE} 最高达 49.6。烷基链的长度对其 AIE 性质有明显的影响, 甲酯取代的 TPB-COOCH₃-1~6 中, 带有正丙基的化合物 TPB-COOCH₃-3 具有最高的 α_{AIE} 值; 对于羧基取代的 TPB-COOH-1~6, 因羧基的极性及其亲水性, 其 AIE 行为发生明显变化, 烷基链更长的己基取代的 TPB-COOH-6 在聚集态的荧光强度增加最多; 并且, 相同烷基取代、相同水含量时, 羧酸取代的 TPB 衍生物荧光强度增加倍数和 α_{AIE} 明显低于甲酯取代产物。此外, 蛋白质掺入羧基衍生物 TPB-COOH 中时会明显增强其固态时的荧光发射; 尤其是研磨后, 掺杂样品的荧光强度会进一步增强, 并具有有力致变色效应, 为进一步探讨手性大分子对 AIE 物质的光物理性质及力致变色的影响提供了数据积累。

4 实验部分

4.1 TPB-Br 的合成

将 50 mL 甲苯和乙腈(*V/V*=49/1)混合溶剂、10 mmol 的 4-乙炔基苯甲酸甲酯、0.5 mmol 氯化钯和 30 mmol 溴化铜加入反应瓶, 常温搅拌 12 h。旋蒸除去溶剂, 柱色谱分离(*V*(二氯甲烷):*V*(石油醚)=2:1 和 4:1), 再用正己烷重结晶得淡黄色粉末状固体, 产率 15%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.99 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.70 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.40 (s, 2H), 3.88 (s, 6H); IR: 2944 (C—H), 1715 (C=O), 766 (C—Br) cm⁻¹; MALDI-TOF MS *m/z*: calcd 479.9395, found 480.0623 [M]⁺。

4.2 TPB-COOCH₃-1~6 的合成

将 5.3 mL 甲苯、1.3 mL 甲醇、0.2 mmol 的 TPB-Br、1 mmol 取代苯硼酸、0.028 mmol 四(三苯基膦)钯、1.21 mmol 碳酸钾加入圆底烧瓶中, 抽真空、充氮气三次, 搅拌下缓慢升温至 70 °C, 反应 12 h。减压抽滤, 浓缩滤液进行柱色谱分离(*V*(二氯甲烷):*V*(正己烷)=4:1), 再用正己烷重结晶, 得淡黄绿色粉末即为产物。

TPB-COOCH₃-1: 产率 96.0%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.08 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.38 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.02 (q, *J*=8.3 Hz, 8H), 6.70 (s, 2H), 3.95 (s, 6H), 2.31 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 166.97, 144.89, 143.34, 138.86, 137.82, 130.75, 129.56, 129.28, 129.07, 127.54, 125.51, 52.16, 21.12; IR: 2940 (C—H), 1721 (C=O), 1270 (C—O—C) cm⁻¹; MALDI-TOF MS *m/z*: calcd 502.2144, found 502.0990 [M]⁺。

TPB-COOCH₃-2: 产率 94.3%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.01 (d, *J*=8.3 Hz, 4H), 7.32 (d, *J*=8.3 Hz,

4H), 6.98 (q, *J*=8.4 Hz, 8H), 6.64 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 2.54 (d, *J*=7.6 Hz, 4H), 1.13 (t, *J*=7.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 166.99, 144.91, 144.16, 143.35, 139.05, 130.76, 129.56, 129.27, 127.87, 127.59, 125.56, 52.16, 28.52, 15.40; IR: 2965 (C—H), 1715 (C=O), 1268 (C—O—C) cm⁻¹; MALDI-TOF MS *m/z*: calcd 530.2457, found 530.1507 [M]⁺。

TPB-COOCH₃-3: 产率 95.8%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.89 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 6.85 (s, 2H), 3.89 (s, 6H), 2.69~2.62 (m, 4H), 1.71 (dd, *J*=15.1, 7.5 Hz, 4H), 0.99 (t, *J*=7.3 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 166.90, 147.08, 144.10, 142.58, 136.30, 130.49, 129.44, 128.83, 128.49, 127.72, 127.56, 52.03, 37.88, 24.39, 13.93; IR: 2951 (C—H), 1715 (C=O), 1264 (C—O—C) cm⁻¹; MALDI-TOF MS *m/z*: calcd 558.2770, found 558.2142 [M]⁺。

TPB-COOCH₃-4: 产率 96.2%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.89 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 6.84 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 2.73~2.62 (m, 4H), 1.67 (dt, *J*=15.4, 7.6 Hz, 4H), 1.46~1.34 (m, 4H), 0.97 (t, *J*=7.3 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 166.90, 147.10, 144.10, 142.81, 136.26, 130.51, 129.43, 128.83, 128.43, 127.73, 127.56, 52.03, 35.51, 33.47, 22.51, 14.00; IR: 2936 (C—H), 1713 (C=O), 1268 (C—O—C) cm⁻¹; MALDI-TOF MS *m/z*: calcd 586.3083, found 586.2380 [M]⁺。

TPB-COOCH₃-5: 产率 95.3%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.89 (d, *J*=8.6 Hz, 4H), 6.84 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 2.72~2.60 (m, 4H), 1.75~1.63 (m, 4H), 1.44~1.31 (m, 8H), 0.92 (t, *J*=6.8 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 166.90, 147.09, 144.10, 142.86, 136.26, 130.51, 129.43, 128.83, 128.42, 127.73, 127.56, 52.03, 35.79, 31.67, 30.99, 22.56, 14.07; IR: 2932 (C—H), 1717 (C=O), 1266 (C—O—C) cm⁻¹; MALDI-TOF MS *m/z*: calcd 614.3396, found 614.2780 [M]⁺。

TPB-COOCH₃-6: 产率 95.0%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.82 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 6.77 (s, 2H), 3.82 (s, 6H), 2.64~2.54 (m, 4H), 1.66~1.56 (m, 4H), 1.29 (d, *J*=14.8 Hz, 12H), 0.83 (t, *J*=6.8 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 166.89, 147.09, 144.10, 142.85, 136.25, 130.51, 129.43, 128.83, 128.42, 127.72, 127.56, 52.03, 35.82, 31.74, 31.26, 29.10, 22.64, 14.09; IR: 2918 (C—H), 1715 (C=O), 1264 (C—O—C) cm⁻¹; MALDI-TOF MS *m/z*: calcd 642.3709, found 642.3043 [M]⁺。

4.3 TPB-COOH-1~6 的合成

将 0.18 mmol 的 TPB-COOCH₃-1~6 和 3 mL 的 THF 加入圆底烧瓶中, 搅拌均匀后加入 3 mL 的 NaOH 溶液 (10 mg/mL), 加热至 80 °C 反应 12 h。降至室温, 减压蒸馏除去 THF, 加入稀盐酸析出大量沉淀, 用正己烷重结

晶, 得到黄色粉末即为目标产物。

TPB-COOH-1: 产率 95.2%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.02 (s, 2H), 8.04 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.40 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.11 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 6.97 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 6.62 (s, 2H), 2.26 (s, 6H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.19, 143.91, 143.17, 138.51, 137.64, 130.62, 130.20, 129.62, 129.32, 127.25, 124.94, 20.80; IR: 3018 (O—H), 1690 (C=O) cm^{-1} ; MS m/z : calcd 474.1831, found 473.1763 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

TPB-COOH-2: 产率 94.7%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.08 (s, 2H), 8.10 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.06 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 6.69 (s, 2H), 1.20 (t, $J=7.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.54, 144.26, 144.20, 143.56, 139.11, 130.96, 130.62, 129.96, 128.49, 127.66, 125.37, 28.27, 15.86; IR: 2971 (O—H), 1690 (C=O) cm^{-1} ; MS m/z : calcd 502.2144, found 501.2045 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

TPB-COOH-3: 产率 94.5%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.90 (s, 2H), 7.85 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J=8.2$ Hz, 8H), 6.72 (s, 2H), 2.66~2.58 (m, 4H), 1.66 (dd, $J=15.1, 7.5$ Hz, 4H), 0.94 (t, $J=7.3$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.41, 146.54, 144.25, 142.67, 136.29, 130.65, 130.25, 130.00, 129.02, 127.87, 127.29, 37.50, 24.31, 14.25; IR: 2969 (O—H), 1690 (C=O) cm^{-1} ; MS m/z : calcd 530.2457, found 529.2379 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

TPB-COOH-4: 产率 96.3%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.93 (s, 2H), 7.85 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J=8.3$ Hz, 8H), 6.71 (s, 2H), 2.68~2.62 (m, 4H), 1.60 (dd, $J=15.3, 7.8$ Hz, 4H), 1.35 (dd, $J=14.8, 7.4$ Hz, 4H), 0.92 (t, $J=7.3$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.40, 146.52, 144.24, 142.87, 136.24, 130.66, 130.24, 130.00, 128.97, 127.86, 127.29, 35.10, 33.36, 22.38, 14.29; IR: 2953 (O—H), 1684 (C=O) cm^{-1} ; MS m/z : calcd 558.2770, found 557.2736 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

TPB-COOH-5: 产率 95.0%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.88 (s, 2H), 7.85 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J=8.3$ Hz, 8H), 6.72 (s, 2H), 2.69~2.61 (m, 4H), 1.69~1.58 (m, 4H), 1.39~1.27 (m, 8H), 0.88 (t, $J=6.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.42, 146.48, 144.23, 142.90, 136.24, 130.65, 130.27, 130.07, 129.99, 128.97, 127.82, 127.28, 35.38, 31.51, 30.86, 22.42, 14.40; IR: 2932 (O—H), 1682 (C=O) cm^{-1} ; MS m/z : calcd 586.3083, found 585.2983 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

TPB-COOH-6: 产率 94.8%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.91 (s, 2H), 7.84 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J=7.5$ Hz, 8H), 6.72 (s, 2H),

2.71~2.61 (m, 4H), 1.62 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 1.29 (d, $J=9.9$ Hz, 12H), 0.86 (t, $J=6.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.52, 146.33, 144.24, 142.87, 136.28, 130.66, 129.96, 128.97, 127.75, 127.22, 35.40, 35.10, 33.36, 31.54, 31.10, 28.85, 22.53, 22.38, 14.37, 14.28; IR: 2916 (O—H), 1680 (C=O) cm^{-1} ; MS m/z : calcd 614.3396, found 613.3297 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

致谢

感谢北京理工大学分析测试中心在化合物结构与性能表征中给予的大力支持。

References

- [1] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Tang, B. Z.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2001**, (18), 1740.
- [2] Chen, Y.; Lam, J. W. Y.; Kwok, R. T. K.; Liu, B.; Tang, B. Z. *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 428.
- [3] Zhang, Y.; Mao, H.; Xu, W.; Shi, J.; Cai, Z.; Tong, B.; Dong, Y. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15965.
- [4] Yuan, Y.; Zhang, C.-J.; Xu, S.; Liu, B. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1862.
- [5] Gao, H.; Jiao, D.; Ou, H.; Zhang, J.; Ding, D. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 319 (in Chinese). (高贺麟, 焦迪, 欧翰林, 章经天, 丁丹, 化学学报, **2021**, *79*, 319.)
- [6] Shao, L.; Sun, J.; Hua, B.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4866.
- [7] Han, T.; Zhang, Y.; Feng, X.; Lin, Z.; Tong, B.; Shi, J.; Zhi, J.; Dong, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7049.
- [8] Zhang, Y.; Han, T.; Gu, S.; Zhou, T.; Zhao, C.; Guo, Y.; Feng, X.; Tong, B.; Bing, J.; Shi, J.; Zhi, J.; Dong, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8856.
- [9] Wang, Y.; Pan, X.; Peng, Z.; Zhang, Y.; Liu, P.; Cai, Z.; Tong, B.; Shi, J.; Dong, Y. *Sens. Actuators B: Chem.* **2018**, *267*, 351.
- [10] Guo, Y.; Feng, X.; Han, T.; Wang, S.; Lin, Z.; Dong, Y.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15485.
- [11] Chen, J.; Xia, J.; Gao, W.-J.; Yu, H.-J.; Zhong, J.-X.; Jia, C.; Qin, Y.-S.; She, Z.; Kuang, D.-B.; Shao, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 21088.
- [12] Guo, Y.; Gu, S.; Feng, X.; Wang, J.; Li, H.; Han, T.; Dong, Y.; Jiang, X.; James, T. D.; Wang, B. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4388.
- [13] He, Z.; Liu, P.; Zhang, S.; Yan, J.; Wang, M.; Cai, Z.; Wang, J.; Tong, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3834.
- [14] Liu, P.; Chen, D.; Wang, Y.; Tang, X.; Li, H.; Shi, J.; Tong, B.; Dong, Y. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *92*, 536.
- [15] Bera, M. K.; Chakraborty, C.; Malik, S. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6872.
- [16] Xu, Z.; Gu, J.; Qiao, X.; Qin, A.; Tang, B. Z.; Ma, D. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 767.
- [17] Zheng, K.; Ni, F.; Chen, Z.; Zhong, C.; Yang, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9972.
- [18] Huang, G.; Jiang, Y.; Yang, S.; Li, B. S.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1900516.
- [19] Li, W.; Huang, Q.; Mao, Z.; Li, Q.; Jiang, L.; Xie, Z.; Xu, R.; Yang, Z.; Zhao, J.; Yu, T.; Zhang, Y.; Aldred, M. P.; Chi, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12727.
- [20] Liu, M.; Wu, Q.; Shi, H.; An, Z.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 246 (in Chinese). (刘明丽, 吴琪, 史慧芳, 安众福, 黄维, 化学学报, **2018**, *76*, 246.)
- [21] Hu, M.; Feng, H.-T.; Yuan, Y.-X.; Zheng, Y.-S.; Tang, B. Z. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *416*, 213329.
- [22] Huang, Y.; You, X.; Wang, L.; Zhang, G.; Gui, S.; Jin, Y.; Zhao, R.; Zhang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10042.
- [23] Wang, J.; Chai, Z.; Wang, J.; Wang, C.; Han, M.; Liao, Q.; Huang, A.; Lin, P.; Li, C.; Li, Q.; Li, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17297.
- [24] Li, Q.; Li, Z. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 962.
- [25] Wang, J.; Li, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 575 (in Chinese). (王金凤, 李振, 化学学报, **2021**, *79*, 575.)

- [26] Zhou, T.; Qian, Y.; Wang, H.; Feng, Q.; Xie, L.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 557 (in Chinese). (周涛, 钱越, 王宏健, 冯全友, 解令海, 黄维, 化学学报, **2021**, 79, 557.)
- [27] Liu, J.; Chen, C.; Ji, S.; Liu, Q.; Ding, D.; Zhao, D.; Liu, B. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2782.
- [28] Qu, J.; Ren, F.; Shi, J.; Tong, B.; Cai, Z.; Dong, Y. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 14947.
- [29] Li, N.; Liu, Y. Y.; Li, Y.; Zhuang, J. B.; Cui, R. R.; Gong, Q.; Zhao, N.; Tang, B. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 24249.
- [30] Qiu, Z.; Yang, Z.; Chen, W.-C.; Xing, L.; Hu, S.; Ji, S.; Yang, Q.; Cai, N.; Ouyang, X.; Huo, Y. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 4139.
- [31] Li, J.-H.; Liang, Y.; Xie, Y.-X. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8125.
- [32] Li, Y.; Lei, Y.; Dong, L.; Zhang, L.; Zhi, J.; Shi, J.; Tong, B.; Dong, Y. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 573.
- [33] Yu, H.-X.; Zhi, J.; Wang, J.-L. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 3882.
- [34] Zhang, L.; Liang, K.; Dong, L.; Yang, P.; Li, Y.; Feng, X.; Zhi, J.; Shi, J.; Tong, B.; Dong, Y. *New J. Chem.* **2017**, 41, 8877.
- [35] Dong, Y.; Zhang, J.; Li, A.; Gong, J.; He, B.; Xu, S.; Yin, J.; Liu, S. H.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 894.
- [36] Xia, Z.; Shao, A.; Li, Q.; Zhu, S.; Zhu, W. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 351 (in Chinese). (夏志清, 邵安东, 李强, 朱世琴, 朱为宏, 化学学报, **2016**, 74, 351.)
- [37] Zhang, X.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Quan, Y.; Li, Y.; Cheng, Y.; Ye, S. *Org. Lett.* **2019**, 21, 439.
- [38] Peng, Z.; Ji, Y.; Huang, Z.; Tong, B.; Shi, J.; Dong, Y. *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 1175.
- [39] Feng, X.; Tong, B.; Shen, J.; Shi, J.; Han, T.; Chen, L.; Zhi, J.; Lu, P.; Ma, Y.; Dong, Y. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 16731.
- [40] Gao, H.; Xu, D.; Wang, Y.; Zhang, C.; Yang, Y.; Liu, X.; Han, A.; Wang, Y. *Dyes Pigments* **2018**, 150, 165.
- [41] Lei, Y.; Lai, Y.; Dong, L.; Shang, G.; Cai, Z.; Shi, J.; Zhi, J.; Li, P.; Huang, X.; Tong, B.; Dong, Y. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 434.
- [42] Song, W.; Zhi, J.; Wang, T.; Li, B.; Ni, S.; Ye, Y.; Wang, J. *Chem. Asian J.* **2019**, 14, 3875.
- [43] Ràfols, C.; Amézqueta, S.; Fuguet, E.; Bosch, E. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2018**, 150, 452.
- [44] Li, M.; Zhang, J.; Liu, D.; Zhu, Y.; Zhang, Y. *Chem. J. Chinese Univ.* **2021**, 42, 731 (in Chinese). (李梦硕, 张静, 刘丹, 朱亚先, 张勇, 高等学校化学学报, **2021**, 42, 731.)

(Cheng, B.)