

基于苯并[*b*]萘并[1,2-*d*]噻吩的可见光驱动光致荧光 turn-on 型二芳基乙烯的合成与性能研究

赵杰^a 王治文^a 李华清^b 艾琦^{*,a} 蔡培庆^a
司俊杰^a 姚鑫^a 胡晓光^{*,b} 刘祖刚^{*,a}

(^a 中国计量大学光学与电子科技学院 杭州 310000)

(^b 郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450001)

摘要 可见光驱动光致荧光的 turn-on 型二芳基乙烯分子开关是超分辨显微成像的理想材料,但目前关于该类型分子报道仍较少. 本工作合成了一种基于苯并[*b*]萘并[1,2-*d*]噻吩(BNTP)的 405 nm 可见光驱动光致荧光的 turn-on 型二芳基乙烯分子 BNTP-BTTO4,同时系统研究了该分子的光物理性能与稳定性,并借助密度泛函理论(DFT)计算厘清了分子实现可见光驱动光致荧光 turn-on 原因. 另外,本研究发现 BNTP 引入后分子表现出比参比分子 Ph-BTTO4 更优异的抗疲劳性、热稳定性和光稳定性,尤其是在历经 200 min 405 nm 可见光照射后, BNTP-BTTO4(c)吸收强度只下降 4%,光稳定性大幅提升. 本研究为设计开发性能优异的可见光驱动光致荧光的 turn-on 型二芳基乙烯提供了新的思路.

关键词 光致变色; 二芳基乙烯; 可见光驱动; 荧光 turn-on; 苯并[*b*]萘并[1,2-*d*]噻吩

Synthesis and Properties of Visible-light-driven Fluorescence Turn-on Diarylethenes Based on Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophene

Zhao, Jie^a Wang, Zhiwen^a Li, Huaqing^b Ai, Qi^{*,a} Cai, Peiqing^a
Si, Junjie^a Yao, Xin^a Hu, Xiaoguang^{*,b} Liu, Zugang^{*,a}

(^a College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310000)

(^b School of Material Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Diarylethenes (DAEs) fluorescent photoswitches have attracted much attention because of their promising applications in super-resolution bioimaging such as PALM (photoactivatable localization microscopy) and STORM (stochastic optical reconstruction microscopy). Up to now, the developed materials mainly relied on the combination of diarylethene photoswitches and fluorescent dye moiety, in which the fluorescence intensities are modulated by fluorescence resonance energy transfer or intramolecular electron transfer. However, these fluorescence turn-off mode photoswitches are not suitable for PALM and STORM. Thus, the construct of fluorescence turn-on diarylethenes is highly desirable, especially all visible-light-driven photoswitchable DAEs that rule out the use of high energy UV light. Herein, we report a 405 nm visible-light-triggered fluorescence turn-on DAE BNTP-BTTO4 based on benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophene (BNTP) group, and the photophysical and stability properties of BNTP-BTTO4 was systematically investigated. Moreover, with the assistance of density functional theory (DFT) calculations, the reasons for the visible-light-driven photocyclization and fluorescent turn-on were clarified. The introduction of electron-donating BNTP redshifts the absorption edge of the BNTP-BTTO4 open-isomer (*ca.* 430 nm) compared with the control molecule Ph-BTTO4 open-isomer (*ca.* 390 nm). In addition, it was found that the introduction of BNTP resulted in the molecule exhibiting good fatigue resistance, thermal stability, and photostability than the control molecule. There was no obvious changes in the absorption spectra of BNTP-BTTO4 upon alternative irradiation with 365 or 405 nm light and visible light longer than 450 nm for 20 cycles. Furthermore, almost no change was observed in the absorption spectra of photostationary state BNTP-BTTO4(c) after storing in the dark for 24 h at either room temperature or 60 °C. Particularly, the absorption intensity of BNTP-BTTO4(c) only decreased by 4% after 200 min of 405 nm visible light irradiation, and the photostability was significantly improved compared with the control molecule. This study provides a new idea for the design and development of visible-light-driven fluorescence turn-on DAEs with excellent performance.

Keywords photochromic; diarylethenes; visible-light-driven; fluorescence turn-on; benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophene

* E-mail: aiqu@cjl.u.edu.cn; xghu@zzu.edu.cn; zgliu78@cjl.u.edu.cn

Received August 3, 2022; published August 9, 2022.

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

1 引言

荧光 turn-on 型二芳基乙烯分子开关因其在开环状态无荧光而闭环状态呈现荧光的独特光物理特性^[1-5], 近年来被广泛应用于生物体光激活定位显微成像(PALM)和随机光学重建显微成像(STORM)等单分子定位超分辨显微成像^[6-11]. 当前, 由于大部分荧光 turn-on 型二芳基乙烯分子开环体无论在固态还是溶液中只在紫外区有吸收, 导致该类分子只能在紫外光的照射下才能发生从开环体到闭环体的转换^[12-17]. 众所周知, 能量高、波长短的紫外光源, 一方面会对分子本身稳定性造成影响, 长时间的紫外光照射势必会引起不可控的光化学副反应从而导致分子老化^[18]; 另一方面会对被检测生物体或组织造成不可逆的伤害, 并且较短的波长也不利于对生物体或组织的穿透^[19]. 因此, 开发可见光驱动开环体到闭环体光催化转换的荧光 turn-on 型二芳基乙烯分子具有重要意义.

通过梳理文献, 发现主要有三类可以实现二芳基乙烯可见光驱动光催化转换的策略: (1)能量上转换, 高功率激光作用下二芳基乙烯开环体基态实现单光子或多光子的上转换^[20-23]; (2)三重态敏化^[24-25], 对二芳基乙烯-金属配合物来说, 金属重原子效应导致极强的旋轨耦合, 使光催化反应发生在能量较低的三重态^[26]; (3)构筑具有较大 π 共轭或电荷转移(charge-transfer, CT)型^[27-31]开环体的纯有机二芳基乙烯分子, 降低开环体最高已占分子轨道(HOMO)与最低空分子轨道(LUMO)之间能隙. 其中, 策略3较策略1与2来说, 不需要应用到高功率激光及无需引入贵金属, 目前应用最广. 另外, 上述策略主要应用于实现可见光驱动光催化转换的荧光 turn-off 型二芳

基乙烯分子. 目前文献报道的可见光驱动光催化转换的荧光 turn-on 型二芳基乙烯分子仍较少, 但上述策略尤其是策略3对设计可见光驱动光催化转换荧光 turn-on 型二芳基乙烯分子仍具有重要的借鉴意义.

近期, 我们报道了以噻吩为中心烯桥、砷化苯并噻吩为侧端芳杂环的紫外光驱动光催化转换的荧光 turn-on 型二芳基乙烯——BTTO4^[32]. 由于 BTTO4 分子的砷化苯并噻吩官能团具有极强的吸电子能力, 并且分子自身有多个易被修饰的反应活性位点, 因此可作为一个优异的受体单元构筑 CT 型二芳基乙烯分子. 另外, 苯并[*b*]萘并[1,2-*d*]噻吩(benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophene, BNTP)因兼具刚性平面特征以及较强的给电子能力, 可作为给体单元应用于光电材料领域^[33]. 基于此, 本研究将应用 BNTP 和 BTTO4 这两个单元构筑 CT 型荧光 turn-on 型分子 BNTP-BTTO4. 同时合成 BTTO4 母核上苯基修饰的 Ph-BTTO4 作为参比分子, 系统研究并对比两个分子的吸收光谱、稳态/瞬态荧光光谱等光物理性能以及分子热稳定性、抗疲劳性、光稳定性等分子稳定性, 同时借助密度泛函理论(DFT)计算厘清了 BNTP-BTTO4 分子实现可见光驱动光催化转换及荧光 turn-on 原因.

2 结果与讨论

2.1 合成

BNTP-BTTO4 与参比分子 Ph-BTTO4 的合成路线如图1所示. 首先, 避光环境下, 以课题组已大量制备的 BTTO4 为起始原料, 与 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)之间经自由基反应获得溴代中间体 BrBTTO4. 随后, 将 BrBTTO4 分别与苯并[*b*]萘并[1,2-*d*]噻吩-5-基硼酸与苯

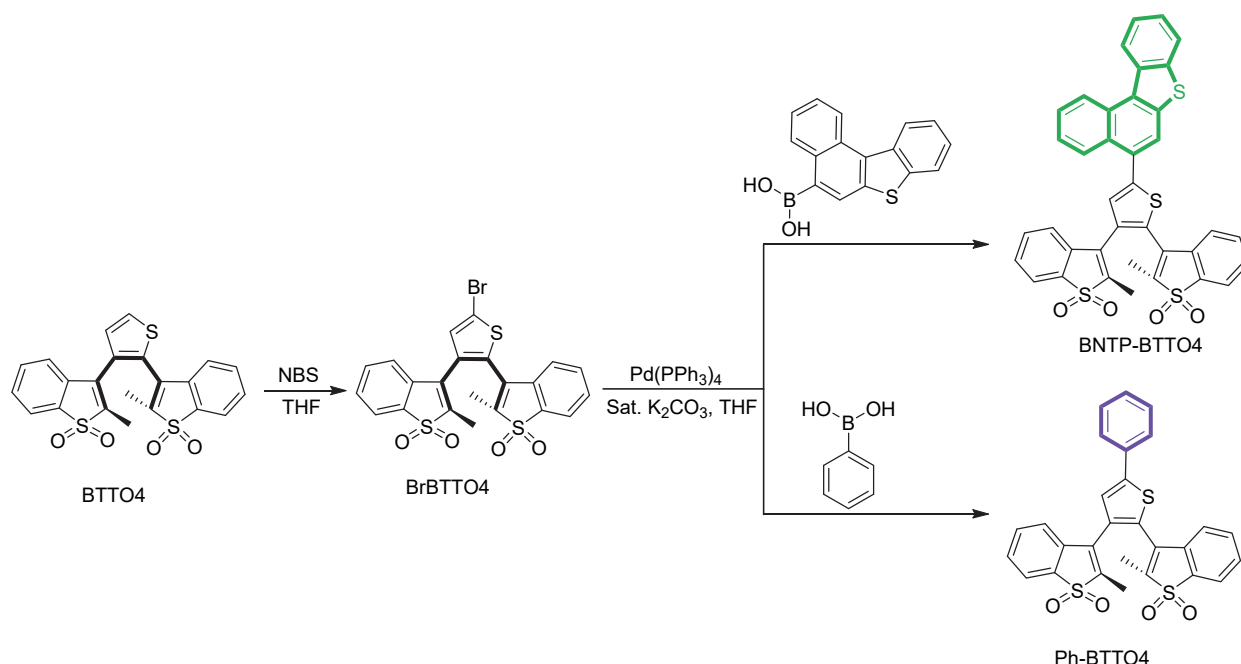


图1 BNTP-BTTO4 与 Ph-BTTO4 的合成路线

Figure 1 Synthetic routes for BNTP-BTTO4 and Ph-BTTO4

硼酸通过经典的具有极高反应收率的 Suzuki 偶联反应, 获得目标分子. 目标分子结构经氢谱、碳谱及高分辨质谱确认为如图所示结构(支持信息, 图 S1~S6).

2.2 可见光驱动光催化

图 2a 为甲苯溶液中开环体 BNTP-BTTO4(o) 与 Ph-BTTO4(o) 的吸收光谱. 从图中可以清晰看出, BNTP-BTTO4(o) 的吸收截止在 430 nm 左右, 较 Ph-BTTO4(o) 的 390 nm 有大约 40 nm 的红移, 证明该分子的带隙较 Ph-BTTO4(o) 有明显的减小, 同时也表明该分子有望在 405 nm 可见光照射下实现光催化. BNTP-BTTO4(o) 在 360~430 nm 处有较宽肩峰, 可以归属为 BNTP 向 BTTO4 的电荷转移跃迁, 而 Ph-BTTO4(o) 只是在 290~390 nm 呈现宽峰, 此峰可以归属为分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁. BNTP-BTTO4(o) 肩峰中心在 365 nm 左右, 对应的摩尔消光系数(ϵ)为 $15.8 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 显著高于 Ph-BTTO4(o) ($\epsilon=5.3 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). 图 2b 为 405 nm 可见光照射下 BNTP-BTTO4 的吸收光谱变化图, 内插图显示为开环体与闭环体在溶液中的颜色与荧光. 0 s 为开环体, 此时分子在 430~560 nm 处无吸收, 随着照射时间变长, 493 nm 出现明显的吸收峰并逐渐增强, 这表明闭环体逐渐形成. 40 s 后分子达到光稳态(PSS)状态, 吸收强度不再继续增大. 之后, 在 $\lambda>450 \text{ nm}$ 的可见光照射下, 闭环体也能重新转化成开环体, 吸收光谱恢复到开环体的原始光谱, 该分子实现了全程可见光驱动光开关反应. 另外, BNTP-BTTO4 在 PSS 状态下转化率为 53.2%, 开关效率分别为 8.4% (Φ_{oc}) 与 0.11% (Φ_{co}).

2.3 荧光 turn-on 性质

图 3a 为闭环体的室温稳态荧光光谱. BNTP-BTTO4(c) 和 Ph-BTTO4(c) 的光谱展宽及最大发射(592 nm)几乎相同, 表明当给体单元 BNTP 连接 BTTO4 时闭环体分子 S_1 能级与苯基(Ph)连接 BTTO4 时几乎相同, 即此时 BNTP 与 Ph 单元电子云密度对分子的共轭贡献

相同. 图 3b 为室温瞬态荧光光谱, 从图中可以看出光谱呈现单指数衰减特征, 说明两个分子均只存在一条由激发态向基态辐射跃迁的通道. 经拟合, Ph-BTTO4(c) 和 BNTP-BTTO4(c) 的荧光寿命分别为 3.22 和 0.19 ns. N_2 气氛中, 两者的荧光量子产率分别为 0.26 和 0.05. BNTP-BTTO4(c) 极短的荧光寿命与较低的荧光量子产率, 说明该分子在激发态向基态跃迁过程中非辐射跃迁占据主导^[34]. 我们同样也考察了溶剂化效应对分子荧光的影响, 图 3c 是 Ph-BTTO4(c) 和 BNTP-BTTO4(c) 在正己烷、甲苯、二氯甲烷和乙腈四种溶剂中的荧光光谱. 随着溶剂极性的增大, 两者的最大发射均发生了红移. 同时利用 Mataga-Lippert 方程对不同溶剂中的荧光行为进行了分析 Eq. (1)^[35]:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)}{a^3} + \text{constant} \quad (1)$$

式中, $\bar{\nu}_A$ 为吸收波数, $\bar{\nu}_F$ 为发射波数, μ_E 为分子激发态偶极矩, μ_G 为分子基态偶极矩, h 为普朗克常量, c 为光速, a 为分子半径. 其中, a 通过 DFT 基态结构优化后可以得到, 分别为 0.54 nm 和 0.76 nm. 另外, Eq. (1) 中:

$$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

表示取向极化率, 为方便起见用 Δf 代替(支持信息, 图 S8, 表 S1). 根据 Eq. (1), 以取向极化率 Δf 为横坐标, 吸收波数和发射波数的差值 $\Delta\nu$ 为纵坐标绘制散点图(图 3d). 通过拟合, 可以得到 Ph-BTTO4(c) 和 BNTP-BTTO4(c) 的激发态和基态的偶极矩差($\mu_E - \mu_G$)分别为 8.49 和 11.40 debye, 意味着激发态下 BNTP-BTTO4(c) 较 Ph-BTTO4(c) 具有更大的几何形变.

2.4 DFT 理论计算

通过对两个分子的光物理性能研究, 发现 BNTP 单元连接 BTTO4 后开环体可以实现可见光驱动光催化,

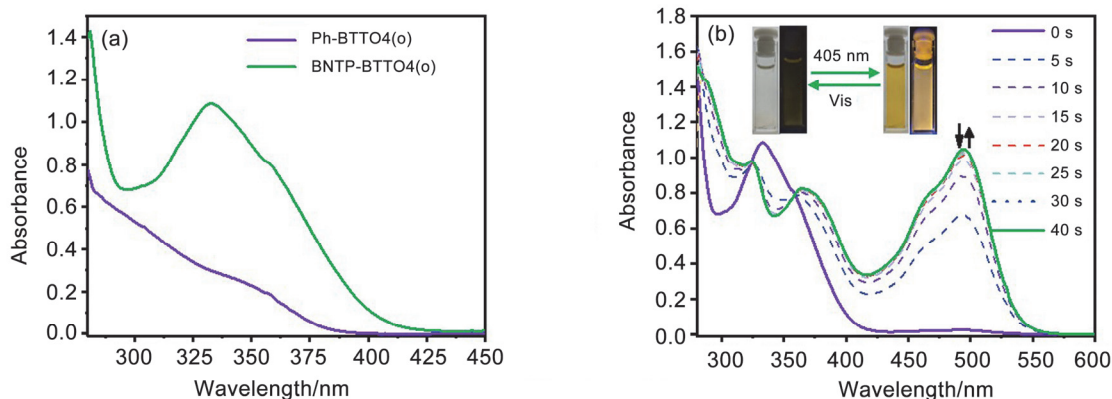


图 2 (a) 甲苯溶液中, Ph-BTTO4 和 BNTP-BTTO4 开环体的吸收光谱($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). (b) 甲苯溶液中, 405 nm 可见光与 $\lambda>450 \text{ nm}$ 可见光交替照射下 BNTP-BTTO4 吸收光谱变化($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 内插图: 光照前后颜色与荧光变化

Figure 2 (a) Absorption spectra of Ph-BTTO4(o) and BNTP-BTTO4(o) in toluene ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). (b) Absorption spectra changes of BNTP-BTTO4 in toluene ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon alternative 405 nm and visible light (>450 nm) irradiation, inset: Corresponding color changes of BNTP-BTTO4 under UV and daylight

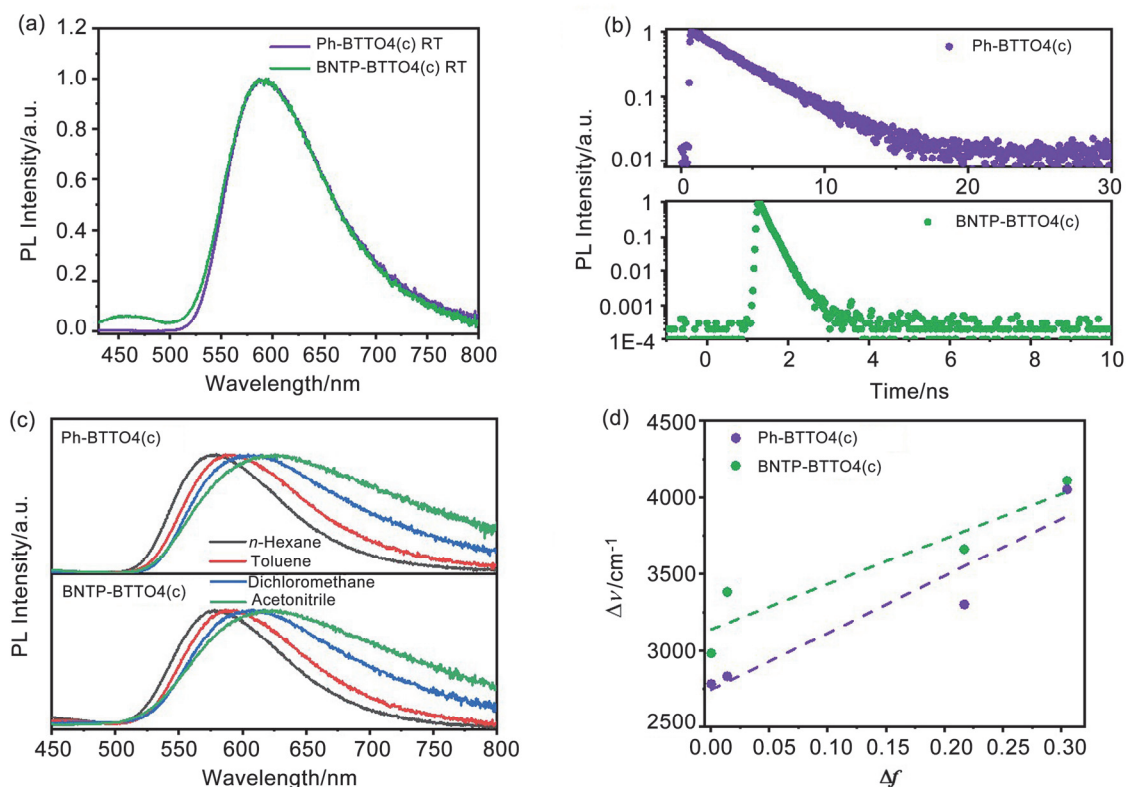


图3 (a)甲苯溶液中, Ph-BTTO4(c)和BNTP-BTTO4(c)的稳态荧光光谱($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). (b)甲苯溶液中, Ph-BTTO4(c)和BNTP-BTTO4(c)的瞬态荧光光谱($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); (c)不同极性溶剂中 Ph-BTTO4(c)和BNTP-BTTO4(c)的归一化稳态荧光光谱; (d) Ph-BTTO4(c)和BNTP-BTTO4(c)的Mataga-Lippert 散点图

Figure 3 (a) Fluorescence spectra of Ph-BTTO4(c) and BNTP-BTTO4(c) in toluene ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). (b) Transient decay spectra of Ph-BTTO4(c) and BNTP-BTTO4(c) in toluene ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). (c) Normalized fluorescence spectra of Ph-BTTO4(c) and BNTP-BTTO4(c) in various solvents. (d) Mataga-Lippert plot for Ph-BTTO4(c) and BNTP-BTTO4(c)

参比分子不能. 然而, 当BNTP-BTTO4(o)转变成闭环体后, 其最大吸收与发射却与 Ph-BTTO4(c)分子接近, 并且刚性的BNTP单元与BTTO4连接后, 荧光量子产率也较Ph-BTTO4(c)急剧下降, 上述现象说明BNTP单元对BNTP-BTTO4分子开环体和闭环体的电子性质影响不尽相同.

为厘清其中原因, 基于DFT和TD-DFT方法, 在B3LYP/6-31G(d)基组理论水平下对两个分子进行结构优化和量化计算. 通过优化基态结构, 发现Ph-BTTO4(o)和BNTP-BTTO4(o)中两个活性碳原子之间的距离均约为0.36 nm, 验证了其都能在溶液中发生光环化反应(支持信息, 图S9)^[36-37]. BNTP-BTTO4(o)的HOMO主要分布在BNTP给体单元上, LUMO基本分布在BTTO4单元上(图4). 而反观参比分子, HOMO与LUMO几乎遍布整个分子. BNTP-BTTO4(o)较好的HOMO与LUMO分离效果, 导致其在激发态下可以发生BNTP到BTTO4(o)的分子内CT跃迁^[38-41]. 通过计算两个分子的HOMO与LUMO能量发现, BNTP-BTTO4(o)的HOMO与LUMO之间带隙为3.62 eV, 相较于Ph-BTTO4(o) (3.91 eV)大约减小0.3 eV, 这与

所观测到的BNTP-BTTO4(o)明显红移的吸收, 以及摩尔消光系数较大的CT吸收峰相吻合. 在图4中, 同样可以观察到当BNTP-BTTO4处在闭环体时, HOMO与LUMO的分布情况与开环体截然不同. 闭环体下BNTP单元无论在HOMO或LUMO几乎均无电子云分布, 因此BNTP单元对分子共轭贡献极小, 分子的电子云只是局域在BTTO4(c)单元上, 这也导致BNTP-BTTO4(c)分子的发射较Ph-BTTO4(c)未发生红移. 通过TD-DFT计算获得两个分子垂直吸收能分别为2.48和2.52 eV(表1), 两个分子几乎相同的垂直吸收能与上文所观测到的两个分子相接近的吸收与发射光谱吻合. 另外, 闭环体中BNTP与BTTO4之间二面角为56°, 而参比分子Ph与BTTO4之间二面角为26°左右, 约30°的差值可能会导致BNTP-BTTO4(c)的HOMO与LUMO重叠积分小于Ph-BTTO4(c), 振子强度也将会减小, 最终导致荧光量子产率较参比分子急剧下降^[42].

2.5 稳定性研究

我们测试了分子抗疲劳性、热稳定性、光稳定性等性能综合考察分子稳定性. 首先, 通过测试405 nm和可见光($\lambda > 450 \text{ nm}$)交替照射下Ph-BTTO4与BNTP-

BTTO4 最大吸收处吸收强度与最大发射处发射强度的周期性变化, 考察其抗疲劳性 (图 5a 与支持信息, 图 S10). 如图 5a 所示, Ph-BTTO4 和 BNTP-BTTO4 在历经

20 次循环后, 其特定波长处的吸收强度几乎没有明显的下降, 说明两者均具有良好的抗疲劳性. 前期研究证明 BTTO4 分子自身就有极好的抗疲劳性^[32], 在引入 Ph

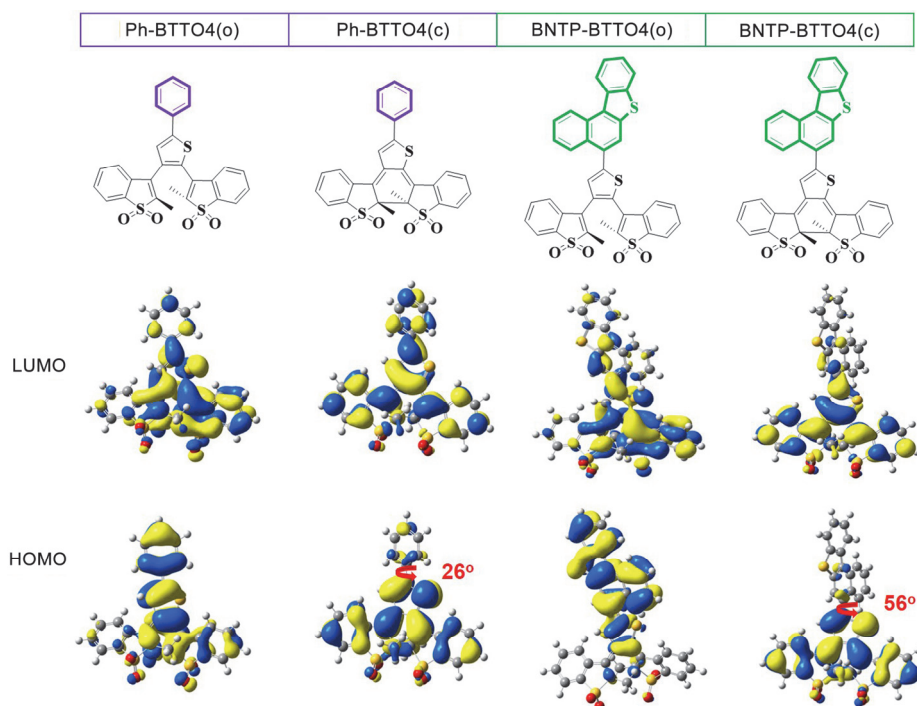


图 4 基态下 Ph-BTTO4 与 BNTP-BTTO4 的 HOMO 和 LUMO 分布图

Figure 4 The HOMO and LUMO of Ph-BTTO4 and BNTP-BTTO4 in their ground state

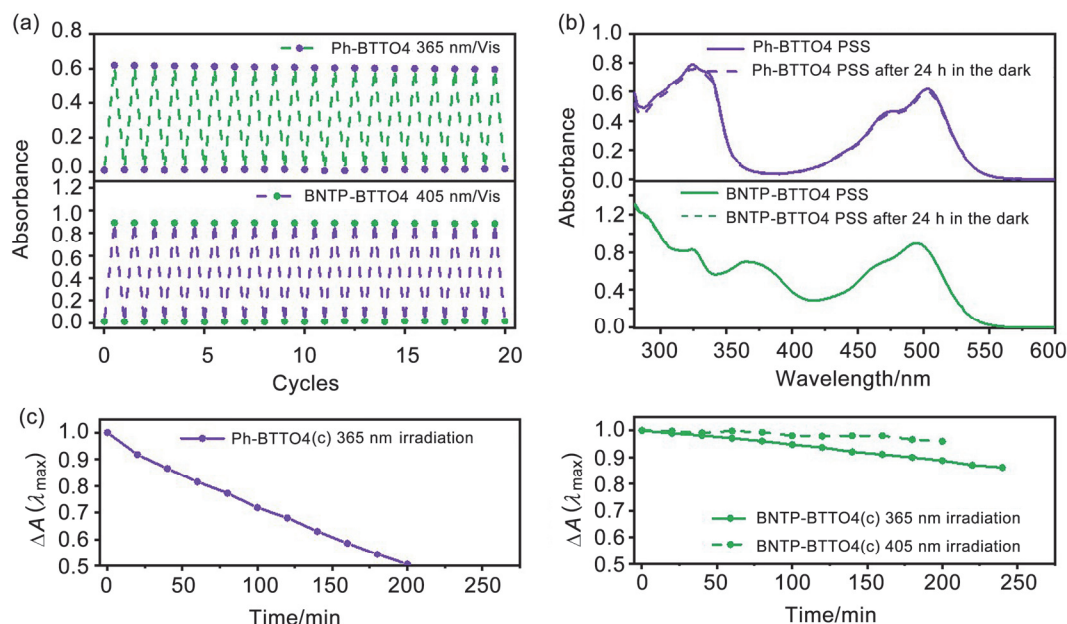


图 5 (a) 甲苯溶液中, Ph-BTTO4 与 BNTP-BTTO4 在 405 nm 可见光与 $\lambda > 450$ nm 可见光交替照射下最大吸收处吸收强度变化 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); (b) 甲苯溶液中, PSS 状态时 Ph-BTTO4 与 BNTP-BTTO4 的吸收与暗环境放置 24 h 后的吸收 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); (c) 甲苯溶液中, 365 nm 紫外光与 405 nm 可见光持续照射下 Ph-BTTO4(c) 与 BNTP-BTTO4(c) 最大吸收处吸收强度变化 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 5 (a) Absorbance switching of Ph-BTTO4 and BNTP-BTTO4 in toluene ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) monitored at λ_{max} upon alternative irradiation with 405 nm and visible light ($> 450 \text{ nm}$). (b) Absorbance spectra of Ph-BTTO4 and BNTP-BTTO4 in toluene ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) at PSS before and after storing in the dark for 24 h. (c) Photostability of Ph-BTTO4(c) and BNTP-BTTO4(c) in toluene ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) under continued 365 and 405 nm light illumination

The intensity of 365 and 405 nm light (5 W) is approximately 48 mW/cm^2 via optical power meter detection, the distance between light and optical power meter is 10 cm

表1 Ph-BTTO4 与 BNTP-BTTO4 的理论和光物理数据

Table 1 Theoretical and photophysical data for Ph-BTTO4 and BNTP-BTTO4

	Ph-BTTO4		BNTP-BTTO4	
	Open	Closed	Open	Closed
Theoretical data				
$E_{\text{VA}}(\text{S}_1)/\text{eV}$	3.42	2.48	3.21	2.52
$E_{\text{HOMO}}^b/\text{eV}$	6.20	5.50	5.92	5.54
$E_{\text{LUMO}}^b/\text{eV}$	2.29	2.78	2.30	2.76
E_{gap}/eV	3.91	2.72	3.62	2.78
Experimental data				
$\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	5.3		15.8	
$\lambda_{\text{max}}^{\text{EM}}/\text{nm}$		592		593
ϕ_{F}		0.26		0.05
τ/ns		3.22		0.19

^a 通过 TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) 计算所得; ^b 通过 DFT/B3LYP/6-31G(d) 计算所得.

与 BNTP 官能团后分子仍能保持很好的抗疲劳性, 也进一步验证了 BTTO4 为一类很好的分子构筑单元. 其次, 如图 5b 所示, 通过测试闭环体分子在室温条件下暗黑环境中放置 24 h 吸收的变化, 考察 Ph-BTTO4 和 BNTP-BTTO4 的热稳定性. 二芳基乙烯分子的热稳定性由基态下闭环体与开环体之间的活化能决定^[43-44]. 从图 5b 可以看出, BNTP-BTTO4 分子在放置 24 h 后吸收光谱几乎无变化, 而参比分子有少许下降即有部分发生了开环反应, 说明 BNTP-BTTO4 具有比参比分子更优异的良好热稳定性, 同时也反应出其闭环体与开环体之间有较大的活化能, 闭环体在室温下无法翻越势垒到达开环体. 最后, 通过测试持续光照下 Ph-BTTO4(c) 和 BNTP-BTTO4(c) 最大吸收处吸收强度的变化, 表征两个分子的光稳定性. 图 5c 左图, Ph-BTTO4(c) 经过 365 nm 紫外灯照射分子快速发生老化, 照射 200 min 后, 其强度下降至初始强度的 50%. 图 5c 右图, BNTP-BTTO4(c) 经过 365 nm 紫外灯照射 200 min 后, 其强度仅下降了 10%, 而当选用能使其发生闭环反应的 405 nm 可见光照射后, 同样历经 200 min 照射, 吸收强度只下降 4%. 光稳定性实验结果表明: 一方面, 平面刚性 BNTP 给体单元的引入较 Ph 单元可以大幅提升分子光稳定性, 即意味着 BNTP-BTTO4(c) 相比 Ph-BTTO4(c) 在激发态下不易发生导致分子老化的光化学副反应; 另一方面, 405 nm 可见光照射下 BNTP-BTTO4 的老化速率较 365 nm 紫外灯照射下明显降低, 可见光驱动分子光环化能大幅提高分子的光稳定性.

3 结论

本研究成功合成了一种基于苯并[*b*]萘并[1,2-*d*]噻吩(BNTP)的可见光驱动光环化的荧光 turn-on 型二芳基乙烯分子 BNTP-BTTO4, 并系统地表征了该分子的光物理性能, 同时借助 DFT 理论计算厘清了分子实现可见光驱动光环化及荧光 turn-on 的原因. 研究表明, BNTP 对分子开环体和闭环体的电子性质影响不尽相

同. BNTP-BTTO4(o) 吸收截止在 430 nm, 量化计算显示其 HOMO 与 LUMO 之间带隙为 3.62 eV 较参比分子 Ph-BTTO4(o) 减小 0.30 eV, 促使其可实现可见光驱动光环化. BNTP-BTTO4(c) 的稳态荧光光谱与参比分子 Ph-BTTO4(c) 几乎相同, 量化计算显示 BNTP 单元在 HOMO 或 LUMO 几乎均无电子云分布, 两个分子的垂直吸收能接近, 闭环状态下 BNTP 单元对分子共轭贡献极小, 导致与参比分子最大发射接近. BNTP-BTTO4(c) 较低的荧光量子产率($\Phi=0.05$, 荧光寿命 0.19 ns), 可能由于 BNTP 与 BTTO4(c) 之间 56° 较大二面角导致. 值得注意的是, 刚性平面的 BNTP 引入致使分子表现出与参比分子相比更优异的抗疲劳性、热稳定性和光稳定性. 尤其是在历经 200 min, 405 nm 可见光照射后, BNTP-BTTO4(c) 吸收强度只下降 4%, 光稳定性较参比分子大幅提升. 本研究基于苯并[*b*]萘并[1,2-*d*]噻吩构筑二芳基乙烯分子, 是对设计可见光驱动光环化荧光 turn-on 型二芳基乙烯的有益尝试, 为设计性能优异的二芳基乙烯分子提供了新的思路.

4 实验部分

4.1 分子合成

4.1.1 BrBTTO4 的合成

在 50 mL 双颈烧瓶中, 加入 BTTO4 (0.44 g, 1.00 mmol) 和 25 mL 四氢呋喃溶液并搅拌溶解, 再加入 NBS (0.02 g, 1.15 mmol). 室温下搅拌 12 h, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥后旋干. 经硅胶柱层析 [$V(\text{EA}):V(\text{hexane})=1:5$] 纯化得到橙色固体 BrBTTO4 (0.45 g, 86%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.86~2.18 (m, 6H), 7.10~7.58 (m, 7H), 7.74 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 8.16, 8.42, 116.74, 121.93, 121.99, 122.52, 129.92, 130.08, 131.40, 131.71, 131.97, 133.48, 133.75, 135.78, 138.07, 138.57, 139.38, 139.82. HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BrO}_4\text{S}_3$ [$M+H$] $^+$ 518.9394, found 518.9405.

4.1.2 BNTP-BTTO4 的合成

在 50 mL 双颈烧瓶中, 依次加入中间体 Br-BTTO4 (0.15 g, 0.29 mmol)、苯并[b]萘并[1,2-d]噻吩-5-基硼酸 (0.08 g, 0.35 mmol) 和 10 mL 四氢呋喃溶液并搅拌溶解, 再加入 5 mL K_2CO_3 饱和溶液与 $Pd(PPh_3)_4$ (0.02 g, 0.02 mmol). 氮气将溶液脱气约 15 min 后回流 8 h. 反应混合物冷却至室温后, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥后旋干. 经硅胶柱层析 [$V(DCM)$: $V(hexane)$ = 1 : 3] 纯化得到橙色固体 BNTP-BTTO4 (0.16 g, 80%). 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 1.92~2.24 (m, 12H), 6.33 (t, J =16 Hz, 1H), 7.28~7.64 (m, 12H), 7.71~7.79 (m, 4H), 7.90~8.06 (m, 2H), 8.13~8.18 (m, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 147.27, 140.50, 138.60, 132.13, 131.23, 130.02, 129.83, 127.74, 127.57, 126.16, 124.89, 123.68, 121.98, 120.52, 120.43, 109.65, 8.58, 8.27; HRMS calcd for $C_{38}H_{25}O_4S_4$ 673.0636 [$M+H$]⁺, found 673.0637. 参比分子 Ph-BTTO4 的合成参考文献^[32].

4.2 表征手段

所有计算均采用高斯 09 程序包完成^[45]. 所有试剂均为购买后直接使用, 无预处理、纯化步骤. 使用 Bruker Avance III HD 400 测定样品的核磁共振谱图; 使用 ACQUITY UPLC I-Class 测定样品的高分辨质谱; 采用 405 nm 波长, 功率为 5 W 的 ANJOET 手电筒进行闭环实验; 使用津岛 Shimadzu UV-2600 紫外分光光度计测量样品的吸收光谱; 使用爱丁堡稳态瞬态荧光光谱仪 FLS1000 采集样品的室温稳态光谱数据, 稳态光源选用除臭氧的欧司朗 450 W 氙灯, 发射光谱(Photoluminescence emission, PL)的数据分别经过爱丁堡 FLS1000 内置的氙灯谱线参考文件和滨松 R928P 型光电倍增管(Photomultiplier tube, PMT)校正文件的校正; 使用配备有电子快门和 PTI 氮气激光器(GL-3300, λ =337 nm, 脉冲宽度 *ca.* 1 ns, 脉冲能量=1.45 mJ) PTI 全波段荧光光谱仪测量样品的低温荧光光谱; 使用 PTI 全波段光谱仪测量样品的瞬态光谱, 瞬态光源选用 Horiba DeltaFlex 模块化寿命测量系统(配备有 λ =371 nm, 脉冲宽度 *ca.* 50 ps, 重复频率=20.00 kHz 的半导体激光器), 利用单光子计数技术测量荧光衰减曲线.

References

- Jeong, Y. C.; Yang, S. I.; Ahn, K. H.; Kim, E. *Chem. Commun.* **2005**, 19, 2503.
- Jeong, Y. C.; Yang, S. I.; Kim, E.; Ahn, K. H. *Tetrahedron* **2006**, 62, 5855.
- Jeong, Y. C.; Han, J. P.; Kim, Y.; Kim, E.; Yang, S. I.; Ahn, K. H. *Tetrahedron* **2007**, 63, 3173.
- Uno, K.; Niikura, H.; Morimoto, M.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13558.
- Pang, S. C.; Hyun, H.; Lee, S.; Jang, D.; Lee, M. J.; Kang, S. H.; Ahn, K. H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3745.
- Roubinet, B.; Bossi, M. L.; Alt, P.; Leutenegger, M.; Shojaei, H.; Schnorrenberg, S.; Nizamov, S.; Irie, M.; Belov, V. N.; Hell, S. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 15429.
- Yang, H.; Li, M. Q.; Li, C.; Luo, Q. F.; Zhu, M. Q.; Tian, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 8560.
- Li, C.; Xiong, K.; Chen, Y.; Fan, C.; Wang, Y. L.; Ye, H.; Zhu, M. Q. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2020**, 12, 27651.
- Roubinet, B.; Weber, M.; Shojaei, H.; Bates, M.; Bossi, M. L.; Belov, V. N.; Irie, M.; Hell, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6611.
- Uno, K.; Bossi, M. L.; Konen, T.; Belov, V. N.; Irie, M.; Hell, S. W. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 7, 1801746.
- Qiang, Z.; Shebek, K. M.; Irie, M.; Wang, M. *ACS Macro. Lett.* **2018**, 7, 1432.
- Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685.
- Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174.
- Zhang, J. J.; Zou, Q.; Tian, H. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 378.
- Zhu, S.; Li, W.; Zhu, W. *Prog. Chem.* **2016**, 28, 975.
- Xu, C.; Zhang, J.; Xu, W.; Tian, H. *Mater. Chem. Front.* **2021**, 5, 1060.
- Singh, R.; Xiao, C.-C.; Wei, C.-L.; Ho, F.-C.; Khang, T. M.; Gouda, C.; Wu, T.-K.; Li, Y.-K.; Wei, K.-H.; Lin, H.-C. *Mater. Chem. Front.* **2021**, 5, 438.
- Herder, M.; Schmidt, B. M.; Grubert, L.; Pätzl, M.; Schwarz, J.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2738.
- Yin, J.; Kwon, Y.; Kim, D.; Lee, D.; Kim, G.; Hu, Y.; Ryu, J. H.; Yoon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5351.
- Carling, C. J.; Boyer, J. C.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10838.
- Boyer, J. C.; Carling, C. J.; Gates, B. D.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15766.
- Kashihara, R.; Morimoto, M.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16498.
- Mori, K.; Ishibashi, Y.; Matsuda, H.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Nakagawa, H.; Uchida, K.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Irie, M.; Miyasaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2621.
- Zhang, Z. W.; Zhang, J. J.; Wu, B.; Li, X.; Chen, Y.; Huang, J. H.; Zhu, L. L.; Tian, H. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1700847.
- Zhang, Z. W.; Wang, W. H.; Jin, P. P.; Xue, J. D.; Sun, L.; Huang, J. H.; Zhang, J. J.; Tian, H. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 1.
- Yam, V. W. W.; Ko, C. C.; Zhu, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12734.
- Poon, C. T.; Lam, W. H.; Wong, H. L.; Yam, V. W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13992.
- Poon, C. T.; Lam, W. H.; Yam, V. W. W. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3467.
- Iwai, R.; Morimoto, M.; Irie, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, 19, 783.
- Chen, S. J.; Li, W. L.; Li, X.; Zhu, W. H. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 2717.
- Li, Z. Y.; He, C. J.; Lu, Z. Q.; Li, P. S.; Zhu, Y. P. *Dyes Pigm.* **2020**, 182, 108623.
- Ai, Q.; Hong, S. J.; Khan, M. A.; Ahn, K. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2018**, 39, 1308.
- Wang, L. P.; Wang, L. M.; Zhang, L. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, 212, 155.
- Zhang, Q. S.; Kuwabara, H.; Potscavage, W. J.; Huang, S. P.; Hatae, Y.; Shibata, T.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 18070.
- Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2006**, p. 208.
- Ai, Q.; Pang, S. C.; Ahn, K. H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 656.
- Wu, Y.; Chen, S. J.; Yang, Y. H.; Zhang, Q.; Xie, Y. S.; Tian, H.; Zhu, W. H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 528.
- Zhang, D. D.; Song, X. Z.; Cai, M. H.; Kaji, H.; Duan, L. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1705406.
- Jia, X.; Shao, C.; Bai, X.; Zhou, Q.; Wu, B.; Wang, L.; Yue, B.; Zhu, H.; Zhu, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, 116, 4816.
- Wu, H.; Chi, W.; Baryshnikov, G.; Wu, B.; Gong, Y.; Zheng, D.; Li, X.; Zhao, Y.; Liu, X.; Agren, H.; Zhu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 4328.
- Jia, X.; Yue, B.; Zhou, L.; Niu, X.; Wu, W.; Zhu, L. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4336.
- Liu, J. Y.; Zhou, K. R.; Wang, D.; Deng, C.; Duan, K.; Ai, Q.; Zhang, Q. S. *Front. Chem.* **2019**, 7, 312.
- Kitagawa, D.; Nakahama, T.; Nakai, Y.; Kobatake, S. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 2865.
- Maegawa, R.; Kitagawa, D.; Hamatani, S.; Kobatake, S. *New J. Chem.* **2021**, 45, 18969.

- [45] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C., Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.

(Lu, Y.)