

三苯基咪唑衍生物的聚集诱导发光性质及其细胞成像应用

赵 洋 陈盼盼 韩立志* 王恩举*

(海南师范大学化学与化工学院 热带药用资源化学教育部重点实验室 热带药用植物化学
海南省重点实验室 海口 571158)

摘要 聚集诱导发光(AIE)材料在生物医学领域有很大优势, 尤其为生物成像研究开启了新局面. 通过 2,4,5-三苯基咪唑衍生物与 1,4-二溴丁烷/1-溴丁烷亲核取代反应, 合成了 2 个丁烷桥联的双咪唑衍生物及 2 个 1-位丁基取代的单咪唑衍生物. 4 个产物都表现出优异的 AIE 性质, 其中含有甲氧基助色团的衍生物具有更长的发射波长. 机理研究表明限制扭曲的分子内电荷转移是这类结构具有 AIE 活性的原因, 因此, 2-位强吸电子芳基是它们具有 AIE 活性的决定因素. 此外, 咪唑环 1-位取代基的空间效应对 AIE 也非常重要, 因为较大体积的 1-位取代基使分子呈扭曲构象, 从而限制聚集态 π - π 堆积作用. 最后, 研究了 1-位丁基取代的单咪唑衍生物的细胞染色和成像性能, 结果显示二者在蓝色、绿色及红色通道都表现出不错的荧光成像能力, 但在不同颜色通道观察到的细胞被染色区域不完全相同.

关键词 聚集诱导发光(AIE); 三苯基咪唑; 扭曲的分子内电荷转移; 扭曲构象; 细胞成像

Aggregation-Induced Emission and Cell Imaging of Triphenylimidazole Derivatives

Zhao, Yang Chen, Panpan Han, Lizhi* Wang, Enju*

(Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Hainan Province, Key Laboratory of Tropical Medicinal Resource Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry & Chemical Engineering,
Hainan Normal University, Haikou 571158)

Abstract Aggregation-induced emission (AIE)-active materials have great advantages in the biomedical field and open up a whole new world of opportunity for bioimaging. Herein, two butylidene-bridged bisimidazole derivatives and two butyl-substituted monoimidazole derivatives were easily synthesized from dibromobutane/bromobutane and 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole derivatives. All the obtained imidazole derivatives showed excellent AIE properties, and the derivatives containing methoxy groups exhibited red-shifted emission. The research on AIE mechanism indicated that the restriction of twisted intramolecular charge transfer (TICT) mechanism was responsible for the AIE behaviors of these imidazole derivatives. Therefore, the strong electron-withdrawing nitro group is crucial for their AIE property. In addition, the steric effect of the substituent group at 1-position of imidazole ring is also indispensable for AIE, because it results in the twisted conformation and thus hampers the intermolecular π - π stacking interactions. Ultimately, the cell staining and bioimaging behaviour of butyl-substituted monoimidazole derivatives were investigated. Both of them displayed an excellent bioimaging performance in blue, green and red channels, but the different staining regions in cells were observed in different channels.

Keywords aggregation-induced emission (AIE); triphenylimidazole; twisted intramolecular charge transfer (TICT); twisted conformation; cell imaging

有机荧光分子通常在稀溶液中发射强荧光, 当在不良溶剂中形成纳米聚集体时常常会观察到荧光减弱甚至荧光猝灭(ACQ)现象, ACQ 现象大大限制了其在诸多领域的实际应用. 2001 年, 唐本忠团队^[1]在深入研究六苯基噻咯(HPS)发光性质的基础上提出了聚集诱导发光

(AIE)的概念. AIE 分子与传统 ACQ 分子的发光特征正好相反, 在稀溶液中不发光或发射弱荧光, 当在不良溶剂中形成纳米/微米分子聚集体时, 荧光显著增强. 近 20 年来, 聚集诱导发光现象受到越来越多科学家的关注, 涌现了大量性能优异的 AIE 分子, 许多 AIE 材料表

* Corresponding authors. E-mail: enjuwang@163.com; 949839195@qq.com

Received December 5, 2022; revised March 4, 2023; published online March 30, 2023.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hainan Province (No. 222MS059).

海南省自然科学基金(No. 222MS059)资助项目.

现出不俗的实用价值,如有机发光二极管^[2]、生物成像及疾病的诊断与治疗^[3-4]。同时,聚集诱导发光机理研究也日臻成熟,主要包括限制分子内转动/振动/运动^[5-6]、烯键的 *E-Z* 异构化^[7-8]以及限制扭曲的分子内电荷转移(TICT)等^[9-10],其中限制分子内转动机制最具普遍性^[11]。

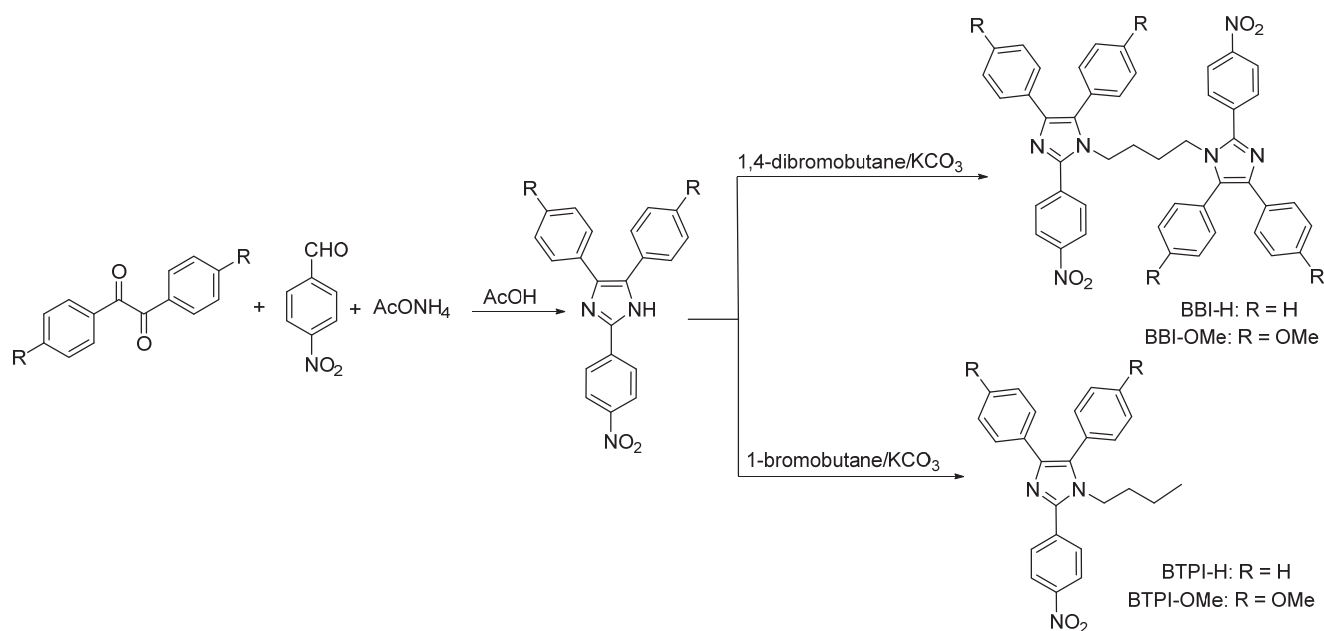
四苯基咪唑衍生物四个苯环围绕中心咪唑呈螺旋桨状排列,呈现与HPS类似的扭曲构象,似乎应该具有与HPS类似的AIE性质。但现有文献表明四苯基咪唑及其大部分衍生物都不具有AIE活性,虽然有一些AIE分子含四苯基咪唑单元,但在大多数情况下四苯基咪唑单元并不是导致AIE性质的决定因素,如四芳基咪唑修饰的二芳基丙烯酸酯具有AIE及压制变色性质^[12-13],含有2,2-二腈基乙烯基的四苯基咪唑衍生物能形成规则的球形纳米颗粒并发射强荧光^[14],四苯基咪唑衍生的氟硼二吡咯呈现明显的聚集诱导荧光增强现象^[15],在这些结构中四苯基咪唑都不是引起AIE现象的核心结构。还有一些基于激发态分子内质子转移机理(ESIPT)的四苯基咪唑类AIE分子,但在这些分子中引起AIE现象的关键结构因素是咪唑环2-位苯环上含有邻羟基^[16-18]。近期,本课题组^[19-22]致力于新型AIE结构的设计与合成,在研究中偶然发现1,4-丁烷桥联的双(三苯基咪唑)衍生物[1,4-双(2-(4-硝基苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑-1-基)丁烷(BBI-H)和1,4-双(2-(4-硝基苯基)-4,5-二(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑-1-基)丁烷(BBI-OMe)]具有优异的AIE性质,引发了我们对多苯基咪唑衍生物AIE性质的强烈好奇。为了搞清楚是否是桥联导致了AIE活性,合成了双

咪唑衍生物的结构类似物:1-丁基-2,4,5-三苯基咪唑衍生物[1-丁基-2-(4-硝基苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑(BTPI-H)和1-丁基-2-(4-硝基苯基)-4,5-二(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑(BTPI-OMe)]。发现桥联并不是AIE的必要条件,咪唑环2-位吸电子芳基引起扭曲的分子内电荷转移(TICT)和1-位丁基的空间效应才是这些三苯基咪唑衍生物具有AIE活性的2个关键结构因素,该机理为开发基于三芳基咪唑/四芳基咪唑的AIE分子指明了方向。最后,研究了BTPI-H和BTPI-OMe的细胞染色和成像性能,结果显示二者在蓝色、绿色及红色通道都表现出不错的荧光成像能力,但在不同颜色通道观察到的细胞染色区域不完全相同。

1 结果与讨论

1.1 设计与合成

合成路线如Scheme 1所示。先以二芳基乙二酮、对硝基苯甲醛和醋酸铵为原料通过三组分“一锅煮”反应得到三苯基咪唑衍生物,然后在碳酸钾作用下与1,4-二溴丁烷发生亲核取代反应生成1,4-丁烷桥联的双咪唑衍生物(BBI-H, BBI-OMe),或与1-溴丁烷反应生成1-丁基三苯基咪唑衍生物(BTPI-H, BTPI-OMe)。三苯基咪唑中间体及其与溴代烃的取代产物都能通过冷却、中和或加入不良溶剂等方法从反应混合物中沉淀出来,过滤洗涤后即得产物,不需要进一步纯化,产率较高。产物结构经核磁共振和高分辨质谱表征确证。



图式1 三苯基咪唑衍生物的合成路线

Scheme 1 Synthetic route to the triphenylimidazole derivatives

1.2 聚集诱导发光

图 1 为四个三苯基咪唑衍生物在二甲基亚砜(DMSO)和 DMSO/H₂O 中的吸收光谱,它们在两种溶剂中的吸收峰形状基本相同,吸收波长的变化也不大,但在含水溶剂中的吸光度都有所增加,说明所有咪唑衍生物在聚集前后的基态分子构型变化不大.图 2 为它们在不同体积比 DMSO/H₂O 混合溶剂中的发射光谱.当混合溶液中水的体积分数(f_w)为 0 时,BBI-H 在 430 nm 附近发射微弱荧光,增加溶剂中水的含量,发射强度进一步减弱.当 f_w 达到 70% 时,在长波区(540 nm)出现一个新发射峰.当 f_w 为 90% 时,此长波发射强度最大,在 365 nm 紫外灯下显示明亮的黄色荧光.进一步增加溶剂中水的比例发射强度有所降低($f_w=99\%$ 时的荧光强度约降为最大值的 63%).显然,当 $f_w \geq 70\%$ 时出现的荧光峰是由于加入不良溶剂(水)引起的 AIE 现象(图 2A).BBI-OMe 的 AIE 性质如图 2B 所示,在纯 DMSO 中 BBI-OMe 在 447 nm 附近有弱荧光,当 $f_w=70\%$ 时,在 550 nm 附近观察到强 AIE 峰,在 365 nm 紫外灯下显示明亮的橙色荧光.继续增加溶剂中水的体积比,发射强度迅速减弱,但发射波长红移至 570 nm.BTPI-H 和 BTPI-OMe 的 AIE 图谱分别如图 2C 和图 2D 所示,二者在聚集态的发射峰及荧光颜色分别与 BBI-H 和 BBI-OMe 相似,但它们的聚集性能比相应的双咪唑衍生物更佳.BTPI-H 在 DMSO 中几乎没有荧光, $f_w=70\%$ 时开始聚集,此后随着 f_w 的增大 AIE 逐渐增强,BTPI-OMe 的聚集态荧光强度也是从 $f_w=70\%$ 开始随着 f_w 的增大逐渐增大,并没有观察到荧光强度先增大后减小的现象(BBI-H 和 BBI-OMe 的 AIE 强度先增大后减小).在 365 nm 紫外光激发下它们都显示明亮的聚集态荧光(图 2E).总之,四个咪唑衍生物都表现出优异的 AIE 性能,聚集态发射具有较大的斯托克斯位移(BBI-H 和 BTPI-H 的斯托克斯位移约为 160 nm, BBI-OMe 和 BTPI-OMe 约为 170~176 nm),两个含甲氧基的衍生物的发射波长稍长一些(最大发射波长增加约 10~30 nm),相应的荧光颜色由黄色变为橙色.四个咪唑衍生物在聚集态都具有较高的荧光量子效率(BBI-H: 22.3%, BBI-OMe: 18.0%, BTPI-H: 27.4%, BTPI-OMe: 37.9%),但荧光寿命较短(BTPI-H: 0.35 ns, BTPI-OMe: 0.32 ns, BBI-H: 0.53 ns, BBI-OMe: 0.63 ns).

1.3 聚集诱导发光机理

三苯基咪唑及四苯基咪唑衍生物一般在溶液状态下发射蓝色强荧光,在聚集状态下荧光减弱甚至猝灭^[23],因此,尽管多苯基咪唑衍生物具有与六苯基噻咯相似的扭曲构象,但并没有与之相似的 AIE 性质.为了了解所合成 4 个三苯基咪唑衍生物不寻常的 AIE 性质是

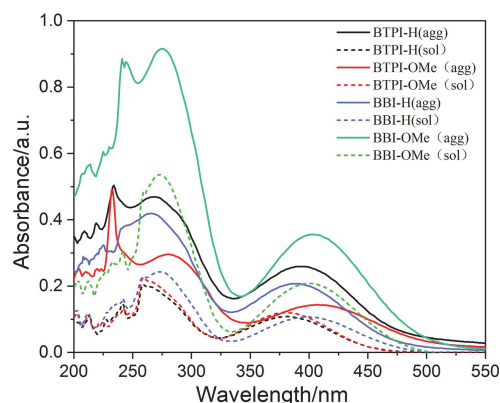


图 1 BTPI-H, BTPI-OMe, BBI-H 及 BBI-OMe 在 DMSO(实线)中及在 DMSO/H₂O ($V:V=1:9$) (短划线)中的吸收光谱
Figure 1 Absorption spectra of BTPI-H, BTPI-OMe, BBI-H and BBI-OMe in DMSO (solid line) and DMSO/H₂O ($V:V=1:9$) (dashed line)

否基于分子内旋转受限(RIR)机理,测定了溶剂粘度对发射光谱的影响(基于 RIR 机理 AIE 分子都具有明显的荧光粘度效应^[24-25]),发现在不同体积比 DMSO/甘油混合溶剂中,仅在短波区域(小于 450 nm)观察到一个发射峰,随着甘油体积分数的增加,此短波发射稍有增强,并没有出现与在 DMSO/H₂O 中相似的荧光发射.说明在 DMSO/H₂O 混合溶剂中观察到的 AIE 现象并不是基于 RIR 机理.仔细分析这 4 个三苯基咪唑衍生物,发现它们的共同结构特征是 2-位苯环上都含有强吸电子硝基,也许硝基引起分子内电荷转移(ICT)是它们具有 AIE 活性的原因.基于 ICT 机理的荧光分子会随着溶剂极性的增大其电子供体-受体间的电荷转移增强,扭转角变大,同时发射红移,荧光强度减弱^[26-27].为此,测定了 4 个咪唑衍生物在不同极性溶剂中的发射光谱.如图 3 所示,BTPI-H 在石油醚(PE)中的发射峰处于 490 nm,在极性较大的甲苯、四氢呋喃、乙酸乙酯中分别红移至 513、545 和 548 nm,在极性更大的乙腈和乙醇中,BTPI-H 几乎没有荧光.发射红移现象是由于极性溶剂增强了分子内电荷转移,荧光猝灭是由于荧光分子从局域激发态(LE state)转变为扭曲的分子内电荷转移态(TICT state).BBI-H, BBI-OMe 和 BTPI-OMe 也表现出类似的荧光溶剂效应,但 BBI-OMe 和 BTPI-OMe 在四氢呋喃中转变为非辐射的 TICT 态.这可能是由于供电子甲氧基增强了分子内电荷转移,使其更易转变为 TICT 态.密度泛函理论(DFT)计算表明,BTPI-H 的最高占有轨道(HOMO)主要分布在 4-位苯环和咪唑环上,而最低空轨道(LUMO)主要分布在对硝基苯基上,说明在紫外光激发下 BTPI-H 分子确实发生了从咪唑环及其 4-位苯基向对硝基苯基的电荷转移.BTPI-OMe 分子的 HOMO-LUMO 分布与 BTPI-H 类似,但 HOMO-LUMO 能隙

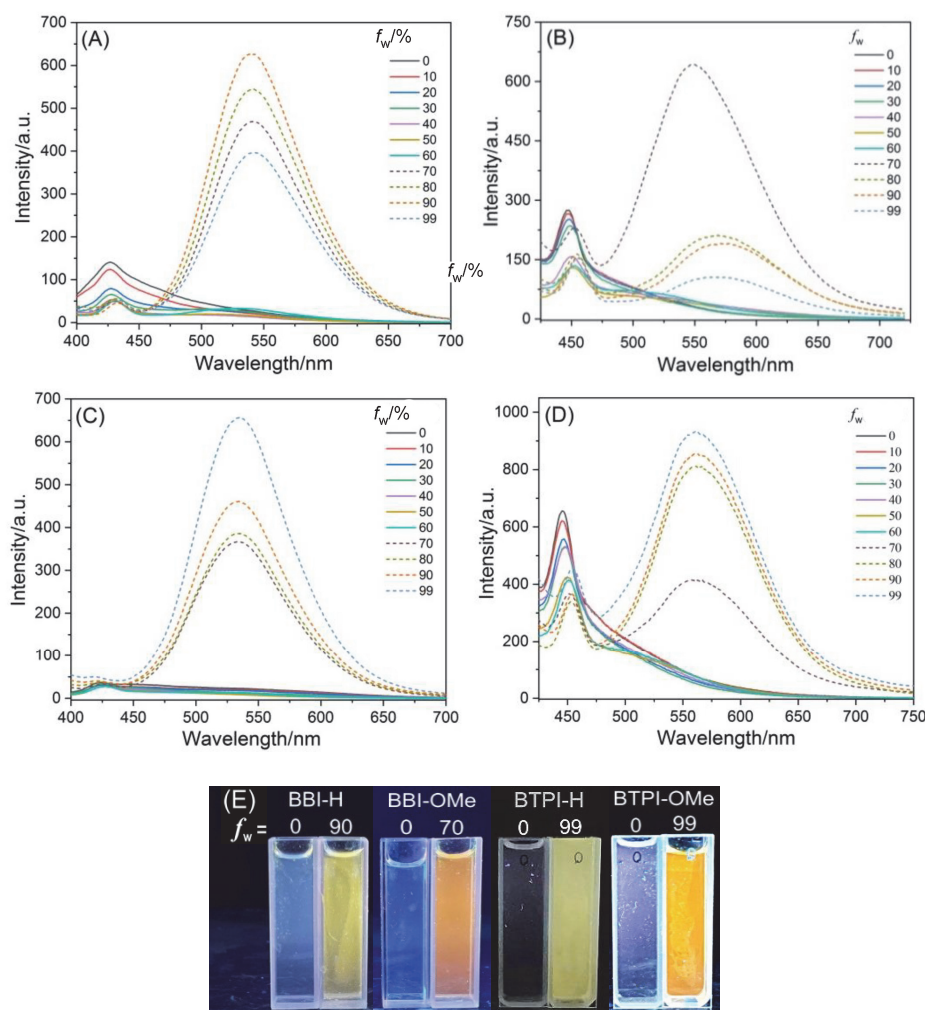


图2 BBI-H (A), BBI-OMe (B), BTPI-H (C)及 BTPI-OMe (D)在不同含水量的 DMSO/H₂O 混合溶剂中的荧光谱图及其在 365 nm 紫外光激发下的照片(E)

Figure 2 Fluorescence spectra of BBI-H (A), BBI-OMe (B), BTPI-H (C) and BTPI-OMe (D) in DMSO/H₂O mixtures with different water fractions (f_w), and photos (E) of them taken under 365 nm UV excitation

10 $\mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}}=377$ nm for BBI-H and BTPI-H, and $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm for BBI-OMe and BTPI-OMe

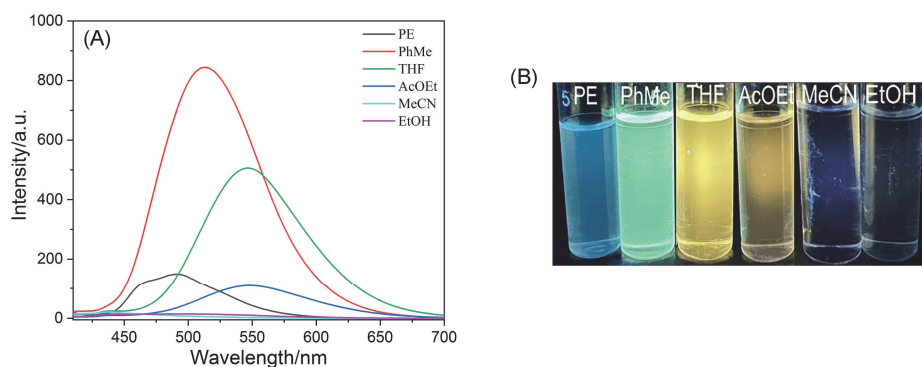


图3 BTPI-H 在不同溶剂中的荧光谱图(A)及 365 nm 紫外光激发下的照片(B)

Figure 3 Fluorescence spectra of BTPI-H in different solvents (A) and photographs taken under 365 nm UV excitation (B)

更小,这与其发射波长较长的事实一致(图 4)。因此,聚集限制 TICT 态形成是这类分子具有 AIE 活性的真正原因。为了进一步验证这一判断,测定了一些四苯基咪唑衍生物在 MeCN/H₂O 混合溶液中的发射光谱(包括

1,2,4,5-四苯基咪唑、2-对二甲氨基苯基-1,4,5-三苯基咪唑、2-对甲磺酰基苯基-1,4,5-三苯基咪唑和 1-对甲磺酰基苯基-2-对甲氧基苯基-4,5-二苯基咪唑),发现这些 2-位苯环不含有强吸电子共轭取代基的四苯基咪唑衍生

物都没有 AIE 活性(尽管甲磺酰基是吸电子基团,还是不能引起 AIE 现象,可能是由于它不能与苯环共轭,仅通过诱导效应吸电子不能导致 TICT 态). 查阅文献发现,除了对硝基苯基,咪唑环 2-位含有其它强吸电子芳基时(如 4-醛基苯基和 4-吡啶盐基)也能导致 AIE 性质^[28-30].

BTPI-H 的中间体 2-(4-硝基苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑(TriPI-NO₂)虽然同样在 2-位苯环上含有强吸电子硝基,但并没有 AIE 活性(图 5A), 因此, BTPI-H 咪唑环 1-位丁基也是影响其 AIE 性质的重要因素. 这可能是由于 TriPI-NO₂ 各基团间的空间位阻较小, 分子具有较高的平面性, 聚集态分子间存在连续 π - π 堆积作用, 从而导致其激发态的非辐射弛豫现象. 因此, BTPI-H 的 1-位丁基具有增大分子构象的扭曲程度, 从而避免分子间 π - π 堆积的作用. 依据这一想法, 如果用其它基团代替丁基, 只要能起到增加分子构象扭曲程度的效果, 也应该能导

致 AIE 活性. 为了验证这一想法, 测定了 2-(4-硝基苯基)-1,4,5-三苯基-1*H*-咪唑(TetraPI-NO₂)在 DMSO/H₂O 混合溶剂的荧光谱图, 发现它确实具有不错的 AIE 活性(图 5B). 曾文彬团队^[31]系统研究了 1-位取代基对三苯基咪唑衍生物 AIE 活性的影响, 发现 1-位甲基取代的衍生物几乎没有 AIE 活性, 而体积较大的乙基、苄基和苯基衍生物都具有不错的 AIE 性质, 进一步说明咪唑环 1-位丁基的空间效应对分子的 AIE 性质是不可或缺的. 总之, 多芳基咪唑的 AIE 性质是基于限制扭曲的分子内电荷转移机理, 2-位芳基具有强吸电子能力是这类分子具有 AIE 活性的基础. 咪唑环 1-位取代基的空间效应对 AIE 活性也是不可或缺的.

1.4 细胞成像

BTPI-H 和 BTPI-OMe 比其桥联类似物(BBI-H 和

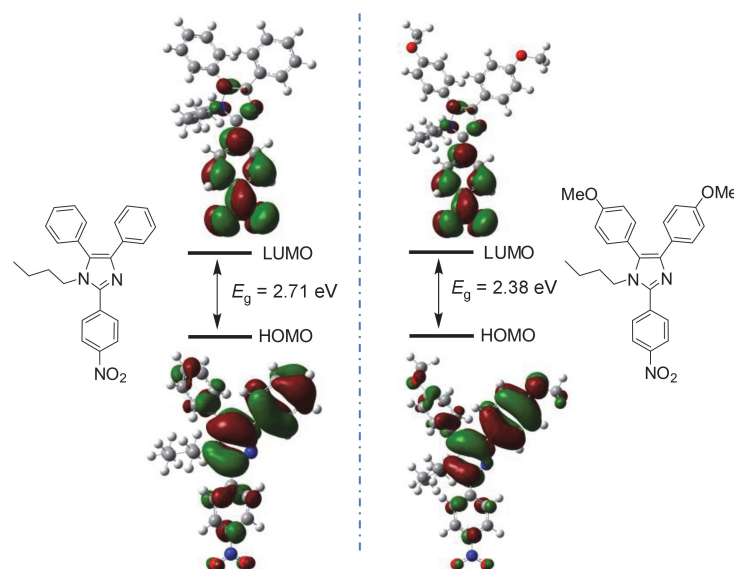


图 4 BTPI-H 及 BTPI-OMe 的 HOMO-LUMO 分布
Figure 4 HOMO-LUMO distributions of BTPI-H and BTPI-OMe

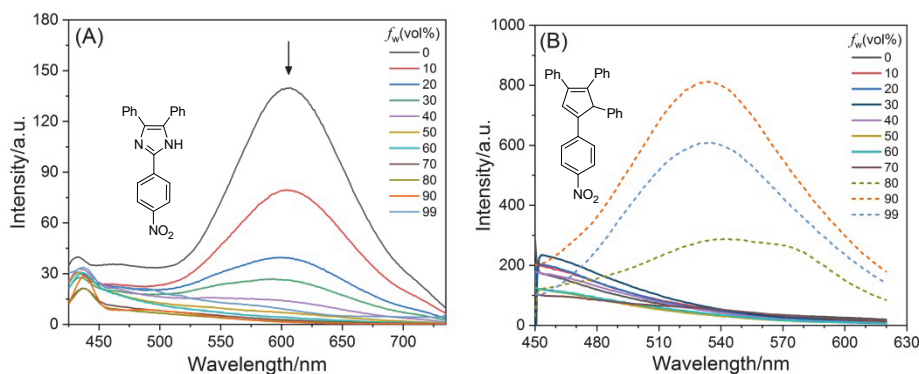


图 5 TriPI-NO₂ (A)和 TetraPI-NO₂ (B)在不同含水量的 DMSO/H₂O 混合溶剂中的荧光谱图($\lambda_{\text{ex}}=377$ nm)

Figure 5 Fluorescence spectra of TriPI-NO₂ (A) and TetraPI-NO₂ (B) in DMSO/H₂O mixtures with different water fractions ($\lambda_{\text{ex}}=377$ nm)

BBI-OMe)表现出更优异的AIE性能,且结构更简单,合成产率更高,因此研究了BTPI-H和BTPI-OMe在细胞染色及荧光成像中的应用.海拉(HeLa)细胞分别在含10 $\mu\text{mol/L}$ BTPI-H和BTPI-OMe的培养液中孵育20 min,用磷酸缓冲溶液(PBS)洗去细胞外的荧光染料后,在共聚焦激光扫描显微镜下观察细胞.如图6所示,在蓝色、绿色和红色荧光通道都观察到明亮的荧光,但蓝色发光区域与绿色及红色发光区域不同.蓝色荧光照亮了整个细胞,但绿色和红色荧光只能局部照亮细胞.这种从不同荧光通道观察到不同染色效果的现象被首次发现,未见文献报道,接下来将深入研究这类染料分子在细胞中的染色和荧光成像性质.

2 结论

合成了4个三苯基咪唑衍生物,其中两个为1,4-丁烷桥连的双咪唑衍生物(BBI-H, BBI-OMe),另两个为1-位丁基取代三苯基咪唑衍生物(BTPI-H, BTPI-OMe).4个化合物都具有优异的AIE活性,具有相同取代模式的咪唑衍生物(BBI-H与BTPI-H, BBI-OMe与BTPI-OMe)表现出相似的AIE性质,但2个双咪唑衍生物都存在随着 f_w 的增大荧光强度先增大后减小的现象,而2个单咪唑衍生物的荧光随 f_w 的增大持续增大.另外,含有助色团的衍生物(BBI-OMe, BTPI-OMe)发射波长较长.AIE机理研究表明,限制扭曲的分子内电荷转移(TICT)是多芳基咪唑具有AIE活性的原因,因此,2-位芳基上的强吸电子基是这类结构具有AIE性质的电子基础.咪唑环

1-位带有较大体积的取代基使分子呈扭曲构象,从而阻止聚集态 π - π 堆积,对其AIE活性也是不可或缺的.该AIE机理为开发基于三芳基咪唑/四芳基咪唑的AIE分子指明了方向.最后,BTPI-H和BTPI-OMe都表现出不错的细胞成像性能.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker-400型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司); Shimadzu LCMS-IT-TOF高分辨质谱仪(日本岛津公司); Hitachi F-7000荧光光谱仪(日本日立公司); Nikon A1共聚焦激光扫描显微镜(日本尼康公司).合成所用试剂均购自阿拉丁生化科技股份有限公司;实验所用溶剂购自广州化学试剂厂;荧光测试所用去离子水.

3.2 合成方法

3.2.1 1,4-双(2-(4-硝基苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑-1-基)丁烷(BBI-H)的合成

将二苯乙二酮(210.2 mg, 1.0 mmol)、4-硝基苯甲醛(151.1 mg, 1.0 mmol)和醋酸铵(308.4 mg, 4.0 mmol)加入到1.5 mL乙酸中,110 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应3 h,静置冷却有晶体析出.抽滤,用少量乙醇洗涤,干燥,得300.0 mg黄色固体2-(4-硝基苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑,产率88.0%.无需进一步纯化,直接投入下一步反应.

将2-(4-硝基苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑(174.1 mg, 0.51 mmol)溶于5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,加入

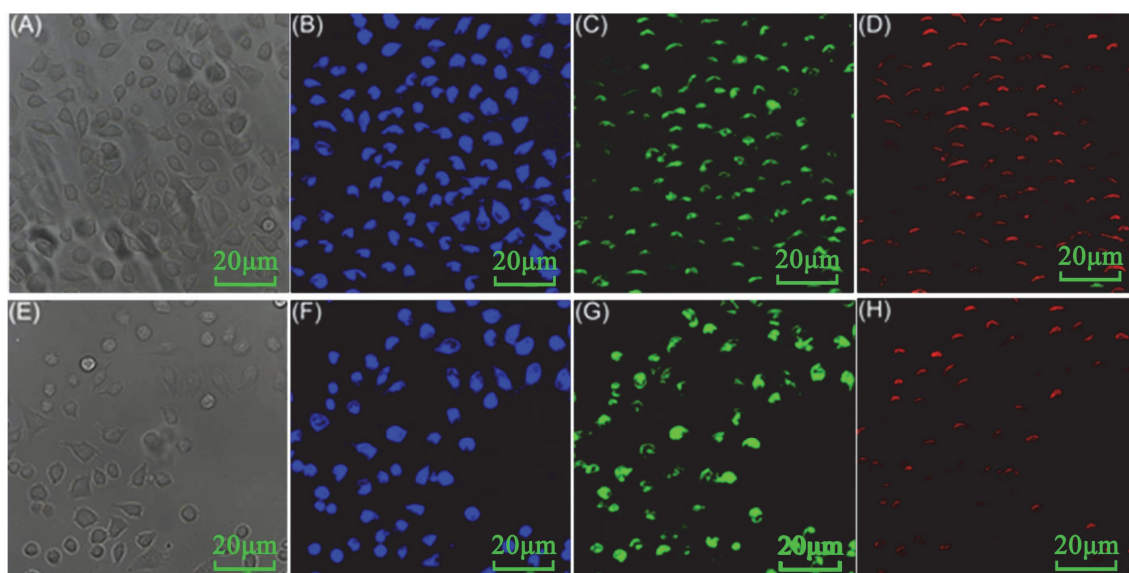


图6 HeLa细胞分别与聚集态BTPI-H(A, B, C, D)和BTPI-OMe(E, F, G, H)孵育20 min后的共聚焦成像图

Figure 6 Confocal images of HeLa cells stained with the self-aggregation nanoparticles of BTPI-H (A, B, C, D) and BTPI-OMe (E, F, G, H) for 20 min

(A and E) images in brightfield mode, (B and F) images in blue channel ($\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=430\sim475\text{ nm}$), (C and G) images in green channel ($\lambda_{\text{ex}}=488\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=500\sim550\text{ nm}$), (D and H) images in red channel ($\lambda_{\text{ex}}=640\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=663\sim737\text{ nm}$)

碳酸钾(180 mg, 1.3 mmol)并搅拌 5 min, 溶液变为深棕色, 然后加入 1,4-二溴丁烷(54.0 mg, 0.25 mmol), 100 °C 搅拌反应, 反应液逐渐变为淡黄色, 7 h 后结束反应, 向反应液中加入适量体积分数为 50% 的乙醇水溶液, 有黄色固体析出, 抽滤, 少量乙醇洗涤, 干燥, 得 160.0 mg 黄色固体, 产率 85.3%. m.p. 164.1~166.7 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.23 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 7.82 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 7.49~7.37 (m, 10H), 7.24~7.15 (m, 10H), 3.73 (s, 4H), 0.79 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.0, 144.4, 137.4, 137.0, 134.0, 131.2, 130.6, 130.2, 129.36, 129.1(4), 129.0(6), 128.1, 126.5, 126.0, 123.8, 43.8, 25.9; HRMS calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 759.2696, found 759.2692.

3.2.2 1,4-双(2-(4-硝基苯基)-4,5-二(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑-1-基)丁烷(BBI-OMe)的合成

将 1,2-二(4-甲氧基苯基)乙二酮(270.3 mg, 1.0 mmol)、4-硝基苯甲醛(151.1 mg, 1.0 mmol)和醋酸铵(308.4 mg, 4.0 mmol)在 1.5 mL 乙酸中, 110 °C 搅拌反应 3 h, 搅拌下慢慢加入 10 mL 质量分数为 30% 的碳酸氢钠水溶液, 析出大量橙黄色固体. 抽滤, 少量乙醇洗涤, 干燥, 得 361.0 mg 黄色固体 2-(4-硝基苯基)-4,5-二(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑, 产率 90.0%. 无需进一步纯化, 直接投入下一步反应.

将 2-(4-硝基苯基)-4,5-二(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑(205.0 mg, 0.51 mmol)溶于 5 mL DMF 中, 加入碳酸钾(180 mg, 1.3 mmol)搅拌 5 min 后再加入 1,4-二溴丁烷(54.0 mg, 0.25 mmol), 100 °C 搅拌反应 7 h, 冷却, 加入适量体积分数为 50% 乙醇水溶液, 有黄色固体析出, 抽滤, 少量乙醇洗涤, 干燥, 得黄色固体 174.2 mg, 产率 80.0%. m.p. 174.5~176.6 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.22 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 7.79 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 7.33 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 6.94 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 6.81 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 3.77 (s, 6H), 3.71 (s, 10H), 1.35 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.5, 158.0, 146.8, 143.9, 137.4, 137.2, 132.0, 130.1, 129.1, 127.2, 126.8, 123.7, 122.2, 114.5, 113.7, 55.1, 55.0, 44.2, 26.4; HRMS calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_8\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 879.3118, found 879.3115.

3.2.3 1-丁基-2-(4-硝基苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑(BTPI-H)的合成

参考 BBI-H 的合成方法, 用 1-溴丁烷代替 1,4-二溴丁烷即得 BTPI-H, 黄色固体, 两步反应总产率 82.9%. m.p. 121.3~123.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.38 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.59~7.54 (m, 3H), 7.49~7.46 (m, 2H), 7.43~7.41 (m, 2H),

7.32~7.19 (m, 2H), 7.16~7.13 (m, 2H), 3.99 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.29 (quint, $J=7.6$ Hz, 2H), 0.92 (sext, $J=7.6$ Hz, 2H), 0.54 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.1, 144.5, 137.6, 137.3, 134.2, 131.4, 130.9, 130.5, 129.5, 129.2, 129.1(7), 128.1, 126.5, 126.2, 124.3, 44.3, 31.7, 18.8, 13.0; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 420.1688, found 420.1681.

3.2.4 1-丁基-2-(4-硝基苯基)-4,5-二(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑(BTPI-OMe)的合成

参考 BBI-OMe 的合成方法, 用 1-溴丁烷代替 1,4-二溴丁烷即得 BTPI-OMe, 黄色固体, 两步反应总产率 80.2%. m.p. 130.3~132.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.38 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.36 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.35~7.38 (m, 4H), 7.11 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.96 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 1.29 (quint, $J=7.4$ Hz, 2H), 0.93 (sext, $J=7.4$ Hz, 2H), 0.56 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.6, 158.0, 146.9, 144.0, 137.6, 137.5, 132.3, 130.3, 129.3, 127.3, 127.0, 124.0, 122.5, 114.7, 113.6, 55.2, 55.0, 44.3, 31.8, 18.9, 13.1; HRMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 458.2080, found 458.2062; HRMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 480.1899, found 480.1883.

辅助材料(Supporting Information) BBI-H, BBI-OMe, BTPI-H 和 BTPI-OMe 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HRMS、荧光量子效率、荧光寿命、荧光粘度效应和荧光溶剂效应以及一些 2-位苯环不含强吸电子共轭取代基的四苯基咪唑衍生物在 MeCN/ H_2O 混合溶液中的荧光谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

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**, 1740.
- [2] Rizzo, F.; Cucinotta, F. *Isr. J. Chem.* **2018**, 58, 1.
- [3] Qian, J.; Tang, B. Z. *Chem* **2020**, 3, 56.
- [4] Gao, M.; Tang, B. Z. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 402, 213076.
- [5] Parrott, E. P. J.; Tan, N. Y.; Hu, R.; Zeitler, J. A.; Tang, B. Z.; Pickwell-MacPherson, E. *Mater. Horiz.* **2014**, 1, 251.
- [6] Leung, N. L. C.; Xie, N.; Yuan, W.; Liu, Y.; Wu, Q.; Peng, Q.; Miao, Q.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 15349.
- [7] Xiong, J. B.; Yuan, Y. X.; Wang, L.; Sun, J. P.; Qiao, W. G.; Zhang, H. C.; Duan, M.; Han, H.; Zhang, S.; Zheng, Y. S. *Org. Lett.* **2018**, 20, 373.
- [8] Kokado, K.; Machida, T.; Iwasa, T.; Taketsugu, T.; Sada, K. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 245.
- [9] Gao, B. R.; Wang, H. Y.; Hao, Y. W.; Fu, L. M.; Fang, H. H.; Jiang, Y.; Wang, L.; Chen, Q. D.; Xia, H.; Pan, L. Y.; Ma, Y. G.; Sun, H. B. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 128.
- [10] Abedi, S. A. A.; Chi, W.; Tan, D.; Shen, T.; Wang, C.; Ang, E. C.

- X.; Tan, C. H.; Anariba, F.; Liu, X. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 8397.
- [11] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- [12] Zhang, Y.; Zhang, H.; Li, G.; Xu, X.; Kong, L.; Tao, X.; Tian, Y.; Yang, J. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2971.
- [13] Zhang, Y.; Huang, J.; Kong, L.; Tian, Y.; Yang, J. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 1237.
- [14] Gao, T.; Cao, X.; Bi, A.; Dong, J.; Huang, S.; Huang, X.; Wen, S.; Zeng, W. *Sens. Actuators, B* **2018**, *273*, 1139.
- [15] Dwivedi, B. K.; Singh, V. D.; Kumar, Y.; Pandey, D. S. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 438.
- [16] Aradhyula, B. P. R.; Chinta, R. V. R. N.; Dhanunjayarao, K.; Venkatasubbaiah, K. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 13149.
- [17] Kwon, J. E.; Park, S.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11239.
- [18] Park, S.; Seo, J.; Kim, S. H.; Park, S. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 726.
- [19] Li, Q.; Zhao, Y.; Niu, Z.; Wang, E. *J. Fluoresc.* **2022**, *32*, 443.
- [20] Li, Q.; Niu, Z.; Nan, X.; Wang, E. *J. Fluoresc.* **2022**, *32*, 1611.
- [21] Zhao, Y.; Li, Q.; Wang, E.; Niu, Z. *Spectrochim. Acta A* **2022**, *7*, 121621.
- [22] Li, Q.; Zhao, Y.; Wang, E. *Chem. J. Chin. Univ.* **2022**, *43*, 20210690 (in Chinese).
- (李巧, 赵洋, 王恩举, 高等学校化学学报, **2022**, *43*, 20210690.)
- [23] Kajjam, A. B.; Dubey, D. K.; Kumar Yadav, R. A.; Jou, J.-H.; Sivakumar, V. *Mater. Today Chem.* **2019**, *14*, 100201.
- [24] Zeng, Q.; Li, Z.; Dong, Y.; Di, C.; Qin, A.; Hong, Y.; Ji, L.; Zhu, Z.; Jim, C. K. W.; Yu, G.; Li, Q.; Li, Z.; Liu, Y.; Qin, J.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2007**, 70.
- [25] Tong, H.; Hong, Y.; Dong, Y.; Häussler, M.; Li, Z.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11817.
- [26] Baumann, W.; Bischof, H.; Frohling, J. C.; Brittinger, C.; Tettig, W.; Rotkiewicz, K. *J. Photochem. Photobiol. A., Chem.* **1992**, *64*, 49.
- [27] Hu, R.; Lager, E.; Aguilar-Aguilar, A.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Zhong, Y.; Wong, K. S.; Pena-Cabrera, E.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15845.
- [28] Gao, T.; Zeng, H. L.; Xu, H.; Gao, F.; Li, W.; Zhang, S.; Liu, Y.; Luo, G.; Li, M.; Jiang, D.; Chen, Z.; Wu, Y.; Wang, W.; Zeng, W. *Theranostics* **2018**, *8*, 1911.
- [29] Gao, T.; Cao, X.; Bi, A.; Dong, J.; Huang, S.; Huang, X.; Wen, S.; Zeng, W. *Sens. Actuators, B* **2018**, *273*, 1139.
- [30] Cao, X.; Tang, G.; Jie, D.; Jiang, X.; Zou, H.; Liu, T.; Yu, K.; Zeng, W. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 7874.
- [31] Huang, S.; Gao, T.; Bi, A.; Cao, X.; Feng, B.; Liu, M.; Du, T.; Feng, X.; Zeng, W. *Dyes Pigm.* **2020**, *172*, 107830.

(Zhao, C.)