

可调的自旋布居和空穴电子分布促进光响应自由基余辉

韩鹏博 秦安军*

(华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室 广东省分子聚集发光重点实验室
聚集诱导发光中心 广州 510640)

Tunable Spin Population and Hole-Electron Distributions Promoting Photo-Response Radical Afterglow

Han, Pengbo Qin, Anjun*

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates, Center for Aggregation-Induced Emission, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

光诱导自由基材料在光开关^[1]、聚合^[2]、光电器件^[3]、光动力治疗^[4]和光致变色^[5]领域被广泛研究和应用。尽管有机自由基的自旋跃迁是自旋允许的过程,理论上有利于激子辐射跃迁产生高效率的发光,但是通常情况下,光诱导产生自由基在环境条件下不发光,这是因为它们非常不稳定,并且在聚集态下容易发生电子转移或自旋交换相互作用,其发光受到聚集猝灭效应的限制。研究表明,通过结晶可以实现稳定的发光自由基,但是晶体的制备通常需要严格的生长环境,这导致其加工性能较差,极大地限制了它们的实际应用。

近年来,小分子掺入聚合物为激子的稳定提供了一种全新的策略。相比于结晶,聚合物长链赋予了体系优异的柔性、机械性能和溶液加工性能,具有广阔的应用前景^[6]。一些工作已经成功地通过掺杂小分子在聚合物基质中,实现了材料的光激活磷光和光诱导自由基行为。但是关于这些光诱导自由基的窄能隙发光仍然未能

实现,使得研究三重态和双重态之间的关系以及它们之间的能量转移变得尤为困难。

苯甲酸具有简单的分子结构,含苯甲酸的2-丙醇溶液在紫外光照下展现稳定的自由基特性,并且其衍生物在某些情况下也表现出室温磷光特性^[7]。然而,关于羧基数量对其自由基稳定性和发光性能影响的报道仍然很少。在苯甲酸中引入吸电子基团(EWG)羧基有助于自由基的未配对电子发生离域,从而有利于苯甲酸的稳定性^[8]。然而,多中心键级研究表明,苯环上密集的EWG会降低 π 电子离域,进而降低自由基稳定性^[9]。李振课题组认为,在苯甲酸中调节EWG的数量对于实现相应的光学性质至关重要。

近日,李振课题组^[10]将一系列不同羧基数目的苯羧酸分散到聚乙烯醇(PVA)基体中,实现了具有高效自由基发光、光致变色和余辉行为的光响应材料。

Ph-3COOH@PVA膜展现最强的激发双线态(D₂)和

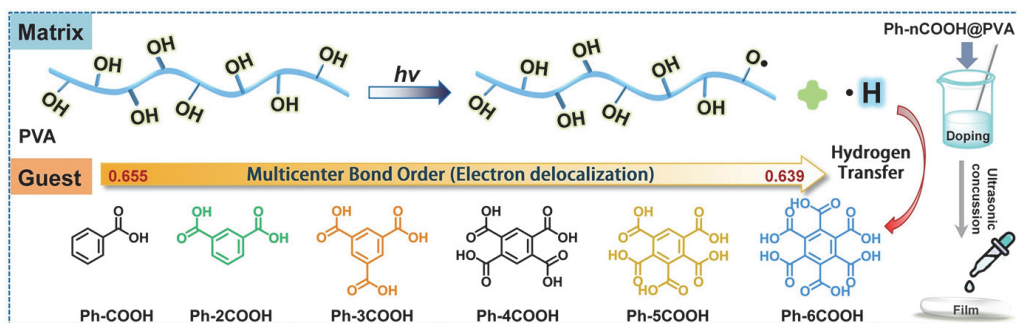


图1 苯羧酸的化学结构和光致自由基薄膜的制备示意图

Figure 1 Chemical structures of benzene carboxylic acids and schematic preparation of photoinduced radical films

* Corresponding author. E-mail: msqinaj@scut.edu.cn. Published online May 31, 2023.

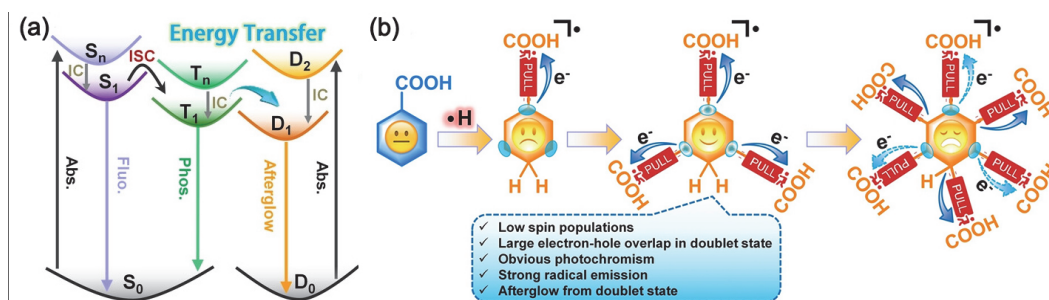


图2 (a) Ph-3COOH@PVA 膜的能量传递过程示意图; (b) 高效光致自由基发光及光致变色机理及设计策略示意图

Figure 2 (a) Schematic diagram of the energy transfer process of Ph-3COOH@PVA film, (b) Schematic diagram of mechanism and design strategy for efficient photoinduced radical and obvious photochromism

(D₁)吸收, 以及 D₁ 态发光, 进而得到最强的光致变色和光致自由基发光. 由于 Ph-3COOH 的第一激发三线态(T₁)向其自由基 D₁ 态的能量转移, 该团队首次观察到 D₁ 态的余辉. 随着羧基数目的改变, Ph-*n*COOH@PVA 薄膜表现出不同的光响应行为. 电子顺磁共振光谱和自旋布居研究表明, 紫外光照下 PVA 形成的氢原子加成在苯环上形成环己二烯基(ChD)型自由基, 改变羧基数目可以调控自由基的自旋布居和空穴电子分布, 进而影响自由基的稳定性和发光强度. 其中, 在苯环的非邻位碳原子引入羧基, 可以有效地降低自旋布居和促进自由基的电子跃迁. 该团队也证实了这种机制可以应用到其他

光诱导自由基材料, 如酯基取代的 Ph-3COOCH₃. 随后, 根据自由基体系对光、热、水的响应性, 该团队研究了 Ph-3COOH@PVA 薄膜的多刺激响应行为, 实现了多种防伪应用. 最后, 通过引入罗丹明 B 荧光受体, 实现了 Ph-3COOH 自由基的三重-双重-单重态的多阶段能量转移, 拓宽了对自由基发光的认识.

李振课题组研究表明, 为获得低的自旋布居和强的自由基发光, 在苯环合适的位置引入羧基, 避免拥挤效应和增加双线态的电子和空穴覆盖极其重要, 这为开发具有高效光致自由基发光和光致变色特性的多响应光致自由基材料的探索提供了一种全新的思路.

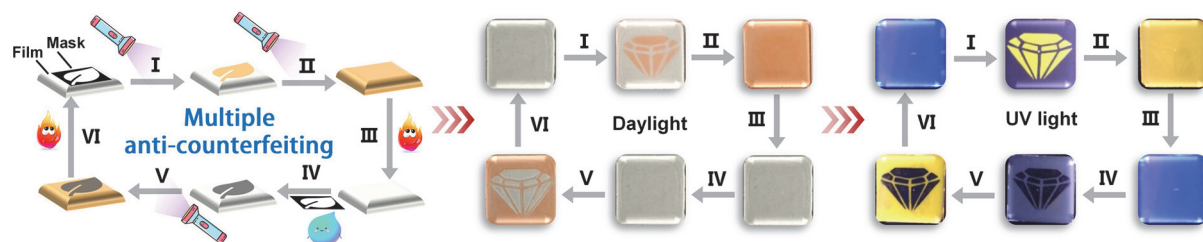


图3 多种防伪应用示意图

Figure 3 Schematic illustration of multiple anti-counterfeiting application

References

- [1] Amano, M.; Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, 202212633.
- [2] Tang, Q.; Li, L.; Song, Y.; Liu, Y.; Li, H.; Xu, W.; Liu, Y.; Hu, W.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2624.
- [3] Beldjoudi, Y.; Nascimento, M. A.; Cho, Y. J.; Yu, H.; Aziz, H.; Tonouchi, D.; Eguchi, K.; Matsushita, M. M.; Awaga, K.; Roman, I. O.; Constan-tinides, C. P.; Rawson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6260.
- [4] Wang, W.; Ling, Y.; Zhong, Y.; Li, Z.; Tan, C.; Mao, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, 202115247.
- [5] Li, Z.; Liu, X.; Wang, G.; Li, B.; Chen, H.; Li, H.; Zhao, Y. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1363.
- [6] Gao, H.; Ma, X. *Aggregate* **2021**, *2*, e38.
- [7] Zhao, W.; He, Z.; Tang, B. Z. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 869.
- [8] Ohnishi, S.; Tanei, T.; Nitta, I. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2402.
- [9] Feng, Y.; Das, P. J.; Young, R. M.; Brown, P. J.; Hornick, J. E.; Weber, J. A.; Seale, J. S. W.; Stern, C. L.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 16841.
- [10] Yang, Y.; Wang, J.; Yang, J.; Tong, L.; Li, D.; Yang, Y.; Fang, M.; Li, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218994.

(Cheng, F.)