

有机盐发光材料研究进展

王 粉 王兰婷 王 罡 钱 程 周映霞* 郑 昕*

(河南农业大学理学院 郑州 450002)

摘要 有机盐发光材料因其离子性而具有光热稳定性好、熔点高、水溶性好、强静电相互作用及生物相容性好等优点,在生物监测、防伪和光学材料等领域展现出广阔的应用前景。目前,一系列基于氮杂环芳香鎓盐、季铵盐、季磷盐以及基于柔性烯键和腙键等特定性能的有机盐发光材料被开发出来。该综述对有机盐发光材料的分子设计、发光原理及其最新研究进展进行了分类总结,并对该领域的发展进行了展望。

关键词 有机盐; 发光材料; 进展

Research Progress of Fluorescent Organic Salts

Wang, Fen Wang, Lanting Wang, Gang Qian, Cheng
Zhou, Yingxia* Zheng, Xin*

(College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002)

Abstract Organic salt fluorescent materials have the advantages of good photothermal stability, high melting point, good water solubility, strong electrostatic interactions and good biocompatibility due to their ionic nature, showing broad application prospects in the fields of biomonitoring, anti-counterfeiting and optical materials. Based on this, many organic salt luminescent materials with excellent properties, such as nitrogen heterocyclic aromatic onium salt, hydrazone salt, quaternary ammonium salt and quaternary phosphonium salt, have been developed. In this review, the molecular design, luminescence principle and recent progress of organic salt fluorescent materials are classified and summarized, and the development in this field is prospected.

Keywords organic salt; fluorescent materials; progress

有机发光材料由于其发光强度高、效率高、响应速度快和加工性能好等诸多优点^[1],被广泛应用于光电转化材料^[2]及器件^[3]、刺激特异性响应与可逆性传感的智能材料、生物成像^[4]等领域。有机发光材料通常含有共轭杂环作为发色团^[5],通过分子设计,引入各种不饱和基团可调控其共轭程度,从而得到特定的光电性质和功能。然而大多数有机发光材料因其较大的共轭结构和复杂的合成步骤^[6],导致化合物合成路径困难,产率低以及水溶性差等,从而限制了有机发光材料的大规模生产和在生物领域、水环境中的应用。为解决这一问题,科研工作者们做出了许多努力,发现在有机分子中引入离子基团形成荧光有机盐,能够显著改变体系的熔点、颜色、粘度和两亲性等物理化学性质^[7-8]。

常见有机盐通常具有水溶性好、不易挥发、熔点高、光热稳定性高^[9]、毒性低、易与动植物细胞结合和结构易于调控等优点^[10]。通常有机盐并不发光,将发光材料

与有机盐结合,兼具发光性能和有机盐的生物相容性等优点,以此获得性能优良的有机盐发光材料。在有机小分子或聚合物中引入亲水性基团(如咪唑、吡啶、季铵盐等),产生带电荷的有机分子,分子极性的增加能够显著提高有机分子的水溶性^[11]。阳离子荧光材料可通过静电相互作用,增强荧光材料的亲水性和亲脂性,与脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)等带负电荷的生物大分子结合,应用于生物检测领域^[12]。有机盐荧光材料中的离子部分有较大的偶极矩,在外加电场下离子可以发生迁移,使得分子内电荷转移能力增强,另外离子的静电作用使分子聚集能力增强,因此,有机盐荧光材料成为构建传感器^[13]和光电子器件^[14]等先进材料的理想分子。虽然荧光有机盐材料仍然存在量子产率低、构效关系不明确等缺点,但有机盐分子具有多功能性,通过改变阳离子上的烷基链长度^[15]、pH^[16]、阴离子^[17]、取代基、空间效应等影响因素,能够很方便地调控有机盐

* Corresponding authors. E-mail: zhengxin@henau.edu.cn; zhouyingxia@henau.edu.cn

Received May 5, 2023; revised July 18, 2023; published online August 16, 2023.

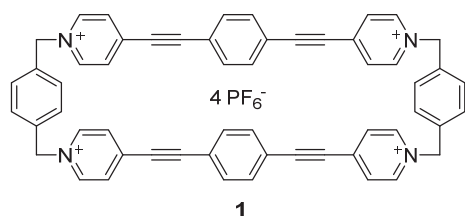
荧光材料的分子结构和光物理性能^[18]。总之,将常见的中性有机发光材料转化为有机盐,不仅弥补了传统有机发光材料的不足,还可能带来新的性能和应用。目前,已经报道了一系列荧光有机盐发光材料,如吡啶盐类、咪唑盐类、季铵盐类和季磷盐类等,广泛应用于荧光探针、光敏剂^[19]、染料^[20]、防伪、分子开关等领域,本文就芳香氮杂环等几大类发光有机盐的研究进展进行分析总结。

1 芳香氮杂环荧光有机盐

1.1 吡啶类荧光有机盐

吡啶具有叔胺的某些性质,能够与卤代烃发生加成反应生成吡啶盐,使氮原子带正电荷,成为强的电子受体。吡啶盐的强吸电子性赋予生色团供体-受体(D-A)结构,使有机物发射波长红移,荧光增强,甚至在固态下发光。此外,通过引入苯环、烯键等不饱和基团和各种生色团,改变吡啶盐与被修饰结构的共轭长度,从而可以调控吡啶类荧光有机盐的水溶性和光电性质。王朝阳课题组利用吡啶与卤化物的季铵盐化反应,构建了首例具有聚合物聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)活性的环状四吡啶盐分子 **1**^[21]。

分子 **1** 在稀二甲基亚砜(DMSO)溶液中发光较弱(荧光量子产率 $\Phi_F = 1.5\%$),增大 DMSO/水混合溶剂中水的比例时,发光明显增强(水分数 $f_w = 90\%$ 时, $\Phi_F = 15.4\%$)。其发光性质与 DMSO/水混合溶剂中 PF_6^- 阴离子和吡啶阳离子周围的水簇形成有关,因为这些水簇阻碍了苯和吡啶基团的自由旋转,从而提高了 4-双(4-吡啶基)苯荧光团的荧光发射强度。在固体粉末中,四个 PF_6^- 阴离子和两个大体积苄基为苯和吡啶基团的旋转保留了足够的自由空间,因此发生荧光猝灭。这项工作表明,在分子内运动受限(Restriction of intramolecular motions, RIM)条件下,分子盐能够发出显著增强的荧光。含吡啶盐的荧光分子的设计为开发多种含不同阳离子和不同阴离子的荧光有机盐材料提供了一个独特的平台。

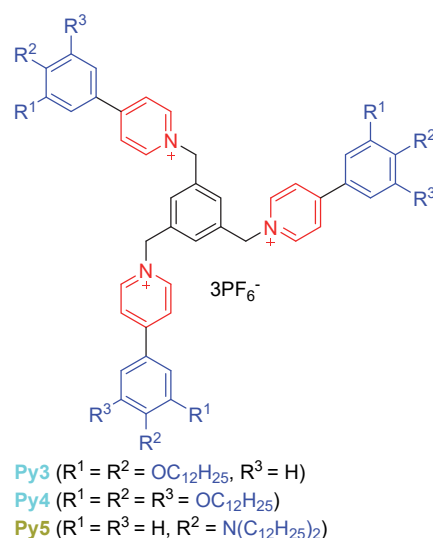


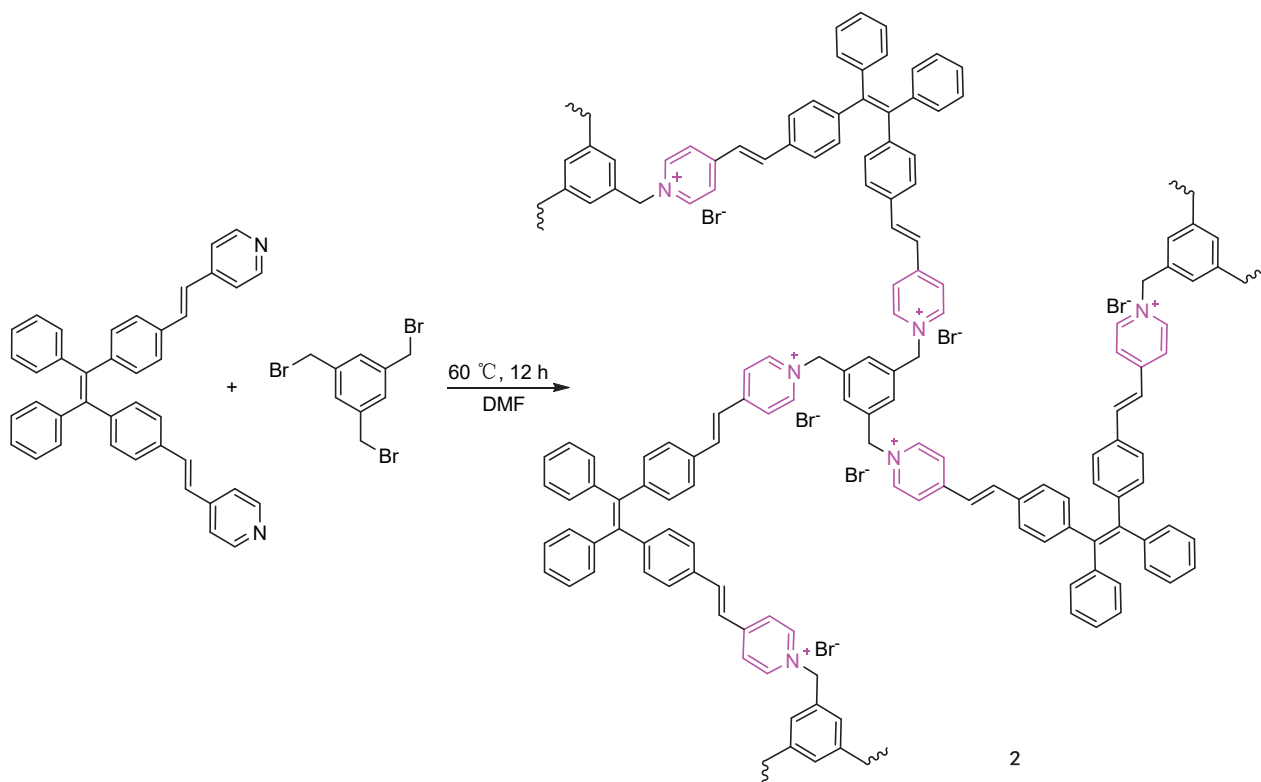
为了提高光学材料的力学性能及其固态应用,近年来含吡啶盐的 AIE 体系也得到了广泛关注。2017 年,陈锐课题组^[22]报道了一种含有四苯基乙烯(TPE)和吡啶阳离子的超支化聚合物。利用 Z-构型的双乙烯基吡啶取

代的 TPE 衍生物与 1,3,5-三溴甲基苯在温和的条件下[60 °C 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中]的聚合反应,获得了目标聚合物 **2** (Scheme 1)。由于 TPE 基团的存在,这种超支化的聚合物也表现出明显 AIE 性质,这是分子内运动受限(RIM)的结果。溶解在 DMF 中时, TPE 基团中苯环的旋转受到的限制较少,分子的发射强度为中等(量子效率为 6.5%)。而在固态时,分子内旋转受到较大限制,从而有效地阻断了非辐射能量耗散通道,聚合物的发射效率提高到 13.5%。另外,由于聚合物结构中的阳离子电荷的存在,该阳离子超支化聚合物显示出良好的细胞活力,阳离子特性赋予红色发光聚合物良好的膜渗透性,能够用作荧光探针。因此在发光分子中引入离子基团,能够赋予其显著的生物相容性。

1.2 嘧啶、喹啉、吡啶和咪唑类荧光有机盐

除吡啶盐外,其它芳香氮杂环阳离子修饰的荧光有机盐也引起了人们的广泛兴趣。Kato 等^[23]通过相应的苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉衍生物与 1,3,5-三溴甲基苯的季铵化反应,以及随后的由溴离子到六氟磷酸根离子的离子交换反应,制备了一系列新型的三脚架状吡啶盐、嘧啶盐和喹啉盐。他们通过简单调控化合物中的供电子和受电子基团,成功实现了从蓝绿色到红色区域的多色发光。三脚架状的结构,包括电子供体部分(如烷基氨基苯和烷氧基苯)和电子受体部分(如吡啶、嘧啶和喹啉基团)。吡啶鎓盐(化合物 **Py3**~**Py5**)在二氯甲烷溶液中的最大吸收波长(386、375 和 463nm)和最大发射波长(511、518 和 530 nm)都随供电子基团增多而红移程度增加。**Py3** 在吸收波长中引起的红移变化相比 **Py4** 更大,这是因为 3,4-二-十二烷氧基苯在单一发色团中具有不对称结构。具有烷氧基链给电子基团的 **Py3** 和 **Py4** 模型化合物,最高占据分子轨道(HOMO)轨道位于供电子基团上,而最低空分子轨道(LUMO)轨道则位于受电子的



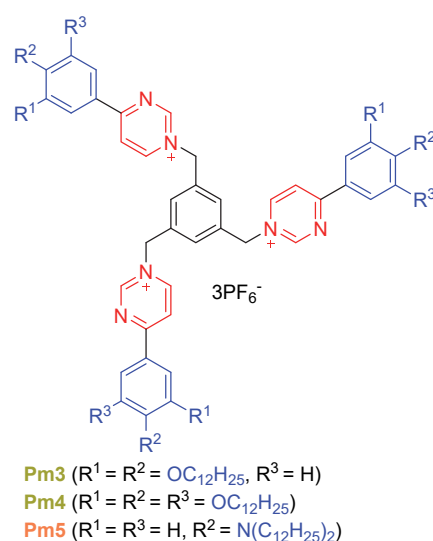


图式 1 含吡啶盐基团的化合物 2 的合成

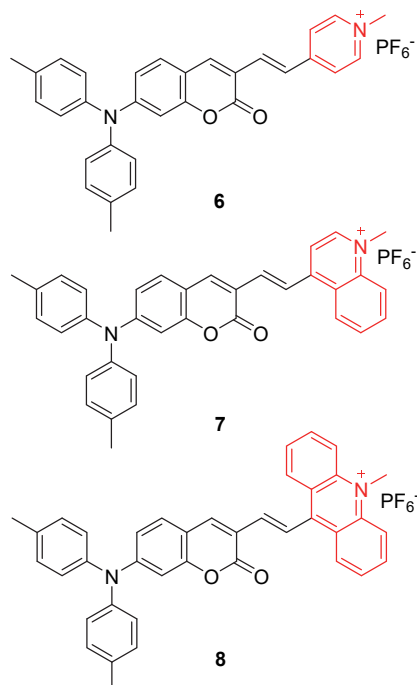
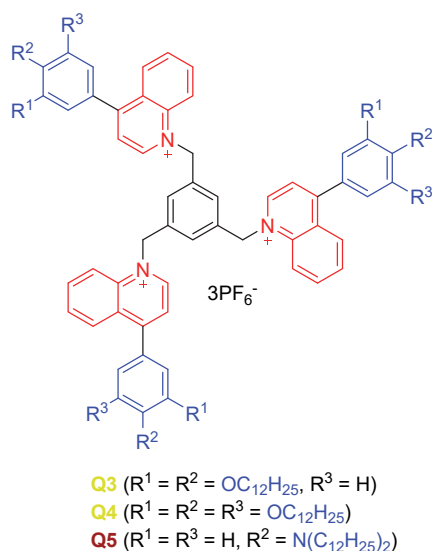
Scheme 1 Synthesis of compound 2 containing pyridinium salt group

吡啶鎓阳离子部分上. 对于具有烷基氨基的 **Py5** 型化合物来说, HOMO 电子在整个阳离子上都是相对离域的, 这可归因于二烷基氨基氮原子上的孤电子对参与了苯吡啶骨架的共轭. 由于这种共轭延伸, 使烷基氨基苯衍生物 **Py5** 的吸收和发射波长比烷氧基苯衍生物 **Py3** 和 **Py4** 更加红移. 嘧啶盐 **Pm3** 和喹啉盐 **Q3** 与相应的吡啶盐 **Py3** 相比, 吸收最大值分别红移 28 和 39 nm (**Py3** 的 $\lambda_{\text{abs}}=386$ nm; **Pm1** 的 $\lambda_{\text{abs}}=414$ nm; **Q1** 的 $\lambda_{\text{abs}}=425$ nm). 最大发射峰的值变化趋势相同, 这是因为与吡啶环相比, 嘧啶环的缺电子性更强, 喹啉环的 π -扩展性更强, 两者都导致更低的 LUMO 能级, 使吸收和发射波长红移. 激发态分子内电荷转移(ICT)过程和弱分子间相互作用在确定材料的发光特性中起着重要作用. 这项工作说明, 通过调控生色团的供体-受体(D-A)结构, 能够有效调控荧光有机盐发射颜色的变化.

此外, 利用不同芳香氮杂环(吡啶鎓、喹啉鎓和吡啶鎓等)的吸电子能力不同, 可设计成带正电荷的靶向线粒体的芳香氮杂环离子荧光团. 赵娜课题组^[24]通过乙烯基将二对甲苯基氨基取代的香豆素电子供体与芳香氮杂环离子的电子受体偶联, 构建了一系列阳离子型近红外(NIR)发射荧光有机盐分子 **6**、**7** 和 **8**. 对苯二甲胺取代的香豆素作为强给电子基团产生了 AIE 效应. 化合物 **7** 和 **8** 中强的推-拉电子效应将其发射波长扩展到

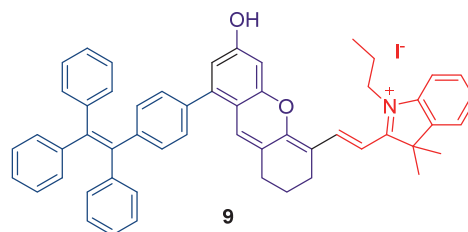


NIR-II 区域(>1000 nm). 化合物 **7** 和 **8** 分子的转子结构和扭曲的分子构象使其纳米聚集体能够在 635 nm 的红色激光照射下, 较好地兼顾辐射和非辐射衰变, 从而表现出明亮的近红外发射、高效地产生热量和活性氧、高光热转换效率等优良性质. 化合物 **7** 的脂阳离子性质使其能够特异地使癌细胞的线粒体染色, 同时诱导细胞自噬、阻断细胞自噬通量和促进癌细胞凋亡. 实验结果表明, 化合物 **7** 可作为一种高效的诊疗试剂, 用于近红外荧光和光热成像指导的光动力治疗.



赵秀杰课题小组^[25]通过将 TPE 与花青素骨架(Xan-In)结合在一起,合成了一种新的靶向线粒体的近红外(NIR)荧光探针(化合物 9)。该探针的吸收峰(660 nm)和发射峰(743 nm)均处在近红外区域。由于咪唑盐的离子特性, Xan-In 可用作近红外发射骨架,使探针可以特异性地靶向线粒体。此外, Xan 中酚羟基质子化/脱质子化可以改变分子内电荷转移的发生,在 pH 为 4.0~7.0 范围内显示出对 pH 值敏感的荧光发射,在中性 pH 下表现出聚集诱导发光特性,表明其可以长期跟踪线粒体的 pH 值和形态变化。上述离子盐的引入均赋予了有机发光分子以良好的生物相容性、优异的光稳定性和对线粒体膜电位变化的高度耐受性,从而使其能够特异性点亮线粒体。证明将有机发光分子和离子盐结合是一种可行

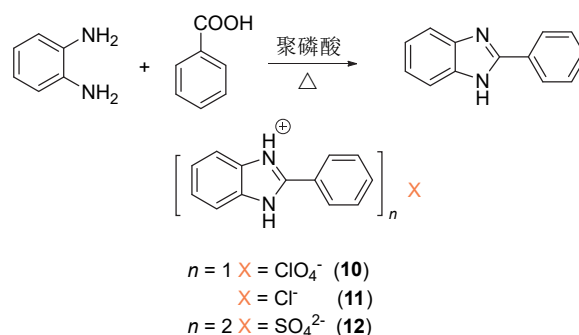
的策略,用于探索高效稳定、性能优良的理想发光材料。



1.3 咪唑类荧光有机盐

咪唑结构中有两个氮原子,可同时作为氢键的供体和受体,其中 sp^2 杂化的氮原子表现出弱碱性,在酸性环境中容易发生质子化反应^[26],从而进一步增强其吸电子性质。咪唑类荧光盐是一种结构和功能容易被修饰的有机盐,不仅具有芳香性,同时也有静电相互作用,更可以用于设计阴离子、合成抗菌和抗癌剂的新型超分子受体。此外,咪唑类荧光盐还是药物和生物大分子自组装的优良构筑模块^[27]。因此咪唑类荧光有机盐引起研究者们广泛关注,其合成和性能研究也有众多报道。

除调控化合物的供体-受体(D-A)结构外,还能通过改变阴离子来调节有机盐的发光性质。汤桂梅课题组^[28]通过 2-苯基-1*H*-苯并咪唑(PBI)与不同无机酸的反应(Scheme 2),获得了三种新型苯并咪唑盐: $[\text{HPBI}]^+ \cdot \text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)、 $[\text{HPBI}]_3^{3+} \cdot 3\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11)、 $[\text{PBI}]_2^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12) (PBI=2-苯基-1*H*-苯并咪唑)。在固态下,化合物 10~12 的最大发射峰分别在 419、424 和 434 nm 处。与游离 PBI 相比,化合物 10~12 的发射峰分别红移了 45、50 和 60 nm,表明阴离子可以改变此类荧光有机盐的发光特性,最大发射波长与分子间 π - π 堆积作用成正比。PBI 及其盐 10~12 的荧光量子产率分别为 2.06%、13.66%、3.91% 和 4.14%,光致发光寿命分别为 0.72、2.36、5.44 和 3.56 ns,相对苯并咪唑,这些有机盐的发光量子产率增加,荧光寿命明显变长。苯并咪唑盐

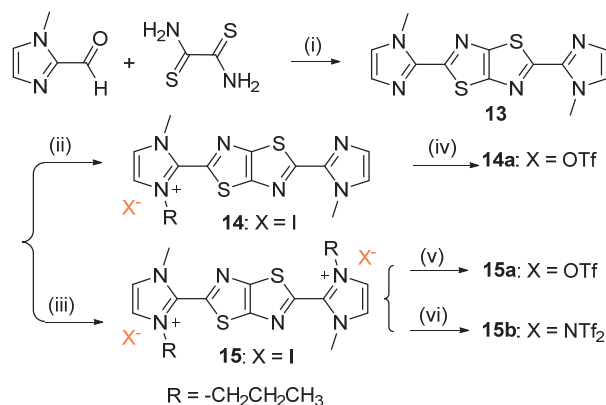


图式 2 2-苯基-1*H*-苯并咪唑和苯并咪唑盐 10、11 和 12 的合成

Scheme 2 Syntheses of 2-phenyl-1*H*-benzimidazole and a series of benzimidazole salts 10、11 and 12

中各种氢键($\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$)和堆叠作用($\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 和 $\pi\cdots\pi$), 构建了三维超分子结构, 使得阴离子更容易调控这些盐的性质。

我们课题组^[29]发现, 咪唑基团能够以噻唑并噻唑基团为桥, 制备对称和不对称的荧光有机盐。通过 1-甲基-2-咪唑甲醛与二硫代草酰胺在 DMF 中的缩合反应, 合成了一类新的噻唑并噻唑桥联的咪唑衍生物 **13** (Scheme 3), 这种中性分子能够在分散状态下(气态和溶液)发出蓝色荧光, 而在固态下发出黄色荧光。晶体结构分析表明, 固态分子存在较强的分子间 π - π 相互作用, 而使在分散态的咪唑与噻唑并噻唑基团的自由旋转运动受到限制, 使吸收和发射波长红移, 并使固体发光。进一步用分子 **13** 中的咪唑基团与正丙基碘化物在不同温度下进行 *N*-烷基化反应, 可以高产率地生成不对称或对称烷基化的噻唑并噻唑桥联咪唑盐 **14** 和 **15**, 这些咪唑盐均具有良好的水溶性, 并在溶液中发出强光(荧光量子效率在 90% 以上), 但它们在固态不发光。重要的是, 当用三氟甲磺酸或双(三氟甲烷磺酰)亚胺阴离子取代碘离子后, 所得产物 **14a** 和 **15a~15b** 在液态和固态均能发出强光(在甲醇溶液中, 这些盐荧光量子效率均大于 99%, 晶体 **14a**、**15a** 和 **15b** 量子产率分别为 16%、39% 和 50%), 并具有良好的水溶性。晶体结构分析表明, 这些盐在咪唑部分和噻唑并噻唑基团核心之间显示出不同程度的扭曲结构和推拉电子性能。离子间 C—

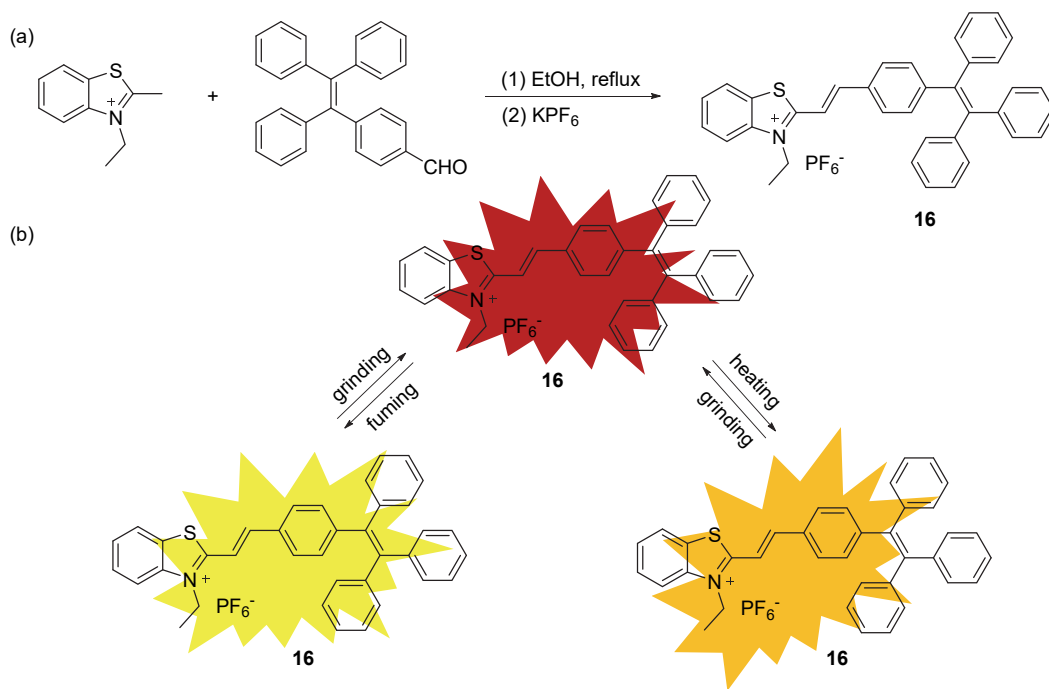


图式 3 几种噻唑并噻唑桥联咪唑盐 **14a** 和 **15a~15b** 的合成
Scheme 3 Syntheses of several thiazole thiazole bridged imidazole salts **14a** and **15a~15b**

$\text{H}\cdots\text{F}$ 氢键导致分子结构具有刚性, 这是具有三氟甲磺酸和双(三氟甲烷磺酰)亚胺阴离子的咪唑盐能够在固态发出强荧光的主要原因。

1.4 噻唑类、噁唑类荧光有机盐

噻唑类、噁唑类化合物都具有较优的药理和生物活性, 在抗癌、杀菌以及抗病毒等领域应用广泛。2012 年, 唐本忠课题组^[30]通过乙烯基将苯并噻唑单元并入四苯乙烯(TPE), 合成了具有 AIE 性质的新型半酰胺染料, 此发光剂不仅继承了四苯乙烯的 AIE 特性, 且发射波长更长。发光剂 **16** (Scheme 4)表现出结晶变色, 其晶体相比其非晶态聚集体蓝移且发光更强。通过研磨-熏蒸

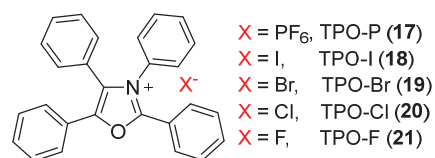


图式 4 发光剂 **16** 的合成路线(a)及通过反复研磨熏蒸或研磨加热下发光剂 **16** 在 365 nm 紫外灯照射下的固态发射颜色变化(b)
Scheme 4 Synthesis route of luminescent agent **16** (a) and the solid-state emission color change of luminescent agent **16** under 365 nm ultraviolet lamp irradiation by repeated grinding, fumigation or grinding heating (b)

或研磨-加热过程,其形态由热力学稳定晶相转变为亚稳态非晶态,固态发射可以从黄色或橙色可逆地调节到红色,该发光剂的晶体在 565 nm 处发出很强的黄色荧光.用研钵研磨之后形成红色粉末,在 650 nm 处发出红色荧光.用丙酮蒸汽熏蒸 10 min 后,发光颜色从红色重新变为黄色.黄色和红色之间的发光颜色转换可以重复多次而不疲劳.接着他们发现在 150 °C 高温下加热样品 10 min,会使其发光颜色从红色变为橙色,研磨后重新变为红色,并且该化合物有望用作肿瘤细胞靶向和成像的荧光显像仪.

进一步,2018 年唐本忠课题组^[31]基于阴离子- π^+ 相互作用的策略开发了一系列具有 AIE 特征的有机盐 **17**~**21**.带正电的芳香族环两侧阴离子的特定位置有利于增强阴离子- π^+ 相互作用,有效阻断分子间 π - π 堆积,诱导聚集态分子产生强荧光.如果阴离子由碘离子(I^-)和溴离子(Br^-)等重卤化物离子交换,则可以制备室温磷光有机盐.重卤化物离子与带正电的芳香环之间存在阴离子- π^+ 的相互作用,外部重卤化物离子被吸引到核心发色团附近,通过增强自旋轨道耦合有效推进系间窜越进程.这种相互作用被定义为重原子参与的阴离子- π^+ 相互作用,可作为设计室温磷光发光剂的简便策略.唐本忠课题组通过交换有机盐的阴离子,即 1,2,3,4-四苯基噻唑六氟磷酸盐(TPO-P, **17**)与重卤化物离子,构建了一系列强烈的蓝色发射室温磷光荧光团^[31].重卤化物离子 I^- 和 Br^- 作为阴离子引入 TPO,生成 TPO-I (**18**)和 TPO-Br (**19**).在固体状态下化合物 **18** 和 **19** 表现出黄色室温磷光发射,其寿命可达毫秒.相比之下,六氟磷酸盐(PF_6^-)、氯离子(Cl^-)和氟离子(F^-)表现出忽略不计的重原子效应,因此化合物 **17**、**20** 和 **21** 的发射本质上

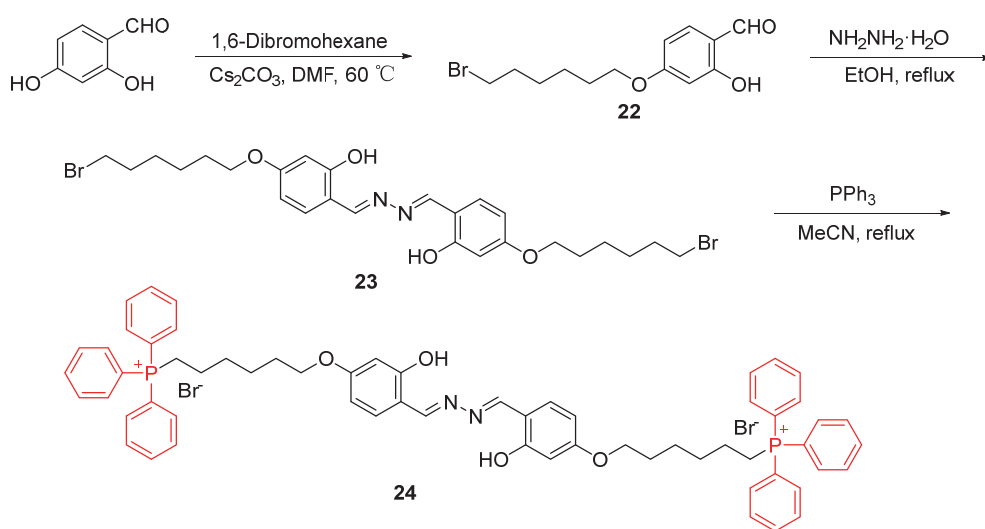
是荧光.除黄色室温磷光外,化合物 **19** 在固体状态下还表现出蓝色荧光.磷光与荧光强度的比值可以通过结晶程度来控制,以满足单一有机分子白光发射器的白光要求.而控制 TPO-I/TPO-Cl 或 TPO-I/TPO-P 有机盐中阴离子的比例,也可制备白光发射器,用于白光显示或 3D 打印.这项工作证明了重原子参与阴离子- π^+ 相互作用的策略来构建室温磷光活性有机盐是一种可行的策略,扩展了室温磷光或荧光粉的设计原理.



2 发光磷盐

三苯基磷阳离子(TPP)是一种带正电荷的阳离子,具有离域亲脂性^[32],由于生物体中细胞的负电位梯度,在有机发光分子中引入三苯基磷将使其具有一定的水溶性和细胞靶向能力^[33],通过改变烷基的长度以及对 TPP 苯环的结构修饰,可以使所设计的发光分子用于光动力治疗^[34].

刘斌团队^[35]通过将三苯基磷(TPP)与水杨酸肼荧光团偶联,开发了一种线粒体靶向荧光探针 **24** (Scheme 5),并报道了其选择性抗癌活性.2,4-二羟基苯甲醛和 1,6-二溴己烷之间反应产生化合物 **22**,其进一步与水合肼反应生成 **23**.随后将 **23** 与 TPP 反应,以 91% 产率合成探针 **24**.探针 **24** 的荧光可以归因于分子内氢键的形成导致 N—N 键旋转受限.由于癌细胞的线粒体膜电位比正常细胞更负,探针 **24** 可以选择性地积聚在癌细胞



图式 5 化合物 **24** 的合成
Scheme 5 Synthesis of compound **24**

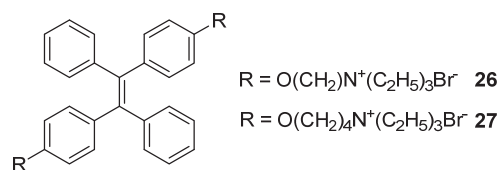
中, 探针自我聚集以发出荧光信号, 点亮线粒体. 同时该探针在癌细胞线粒体中的积累会降低线粒体膜电位, 导致线粒体膜损伤, 随后诱导活性氧(ROS)的产生, 抑制三磷酸腺苷(ATP)的生成, 最终导致癌细胞死亡. 该探针的成像和抗癌性能使其成为癌细胞成像和治疗的潜在试剂. 这是第一个基于 AIE 的发光探针用于成像引导的线粒体损伤和癌症治疗的例子.

林梅金课题组^[36]设计并合成了一种新的线粒体靶向荧光探针 **25** (Scheme 6). 在化合物 **25** 的分子设计中, 由两个苯和两个茈通过四个马来酰亚胺连接而成的共轭大环 CMT (conjugated macrocyclic tetramaleimide) 作为荧光团. 如图所示, 茈-1,6-二乙基酮酸和 1,4-苯二乙酸在其高度稀释的四氢呋喃溶液中进行珀金反应获得中间产物, 中间体直接与(6-氨基己基)-三苯基磷六氟磷酸盐进行酰亚胺化反应, 得到橙红色固体化合物 **25**. 化合物 **25** 在普通中性有机溶剂中溶解时的量子产率高于 27%, 固态下保持在 28.2%. 其光致发光特性归因于苯的 π - π^* 跃迁、茈的 π - π^* 跃迁和沿偶极从茈向马来酰亚胺的电荷转移跃迁^[37]. 茈和马来酰亚胺之间具有强电子供体-受体效应的可旋转大环结构, 化合物 **25** 表现出较强的分子内电荷转移 ICT 特性. 共轭大环 CMT 远红外/近红外荧光、聚集诱导发光、大斯托克斯位移、在水溶液中的良好荧光量子产率和良好的化学稳定性等优点, 有利于生物成像. 因此化合物 **25** 具有较好的线粒体靶向能力、较低的细胞毒性和 AIE 特性, 是一种非常适合同线粒体靶向的显像剂.

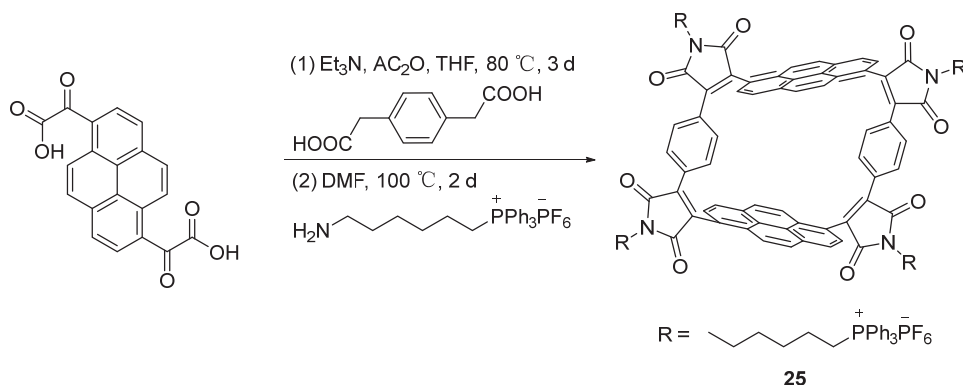
3 发光季铵盐

季铵化合物通常可用于阳离子表面活性剂^[38]、相转移催化剂、消毒剂、洗涤剂^[39]和防腐剂等. 由于其广泛的抗菌活性^[40]和无毒性^[41], 一些具有 AIE 性质的阳离子季铵化合物可通过静电相互作用的特异性靶向, 用于近红外荧光生物成像^[42]. 2006 年, 唐本忠研究团队^[43]成

功开发了有 AIE 活性的水溶性阳离子盐, 用于水性介质中蛋白质和 DNA 的检测, 自此, AIE 离子盐在生物领域蓬勃发展. 唐本忠团队合成的这些阳离子盐是具有 AIE 活性的四苯基乙烯(TPE)衍生物 **26**~**27**, 他们还研究了其作为生物探针的效果. 在缓冲溶液中, 这些非发光荧光团通过非共价(如疏水和静电)相互作用与蛋白质和 DNA 分子结合后, 发光增强. AIE 盐 **26** 和 **27** 都可以用作 DNA 和蛋白质检测的发光生物探针, 相比之下, **27** 是一种更敏感的生物探针, 且探测线性范围较窄. 结果表明发光生物探针的探测灵敏度和线性范围可以通过修改荧光有机盐的结构来调整. 分子内旋转的限制在其 AIE 过程中起着关键作用.



含有脂肪胺的化合物在适当的条件下可以发光, 然而季铵盐(quaternary ammonium salts, 简称 QASs)通常被认为是不发光的. 2022 年, 袁望章课题组^[44]发现了第一批荧光/磷光双重发射的季铵盐(Scheme 7), 并且可以通过改变激发波长、烷基链长度、阴离子、温度、机械刺激(物理混合和研磨等)来精细调节. 最初发现四甲基溴化铵(化合物 **28**)晶体在不同的紫外光照射下显示出明亮的蓝白色荧光, 还表现出室温磷光(room temperature phosphorescence, RTP)发射, 晶体效率 Φ_c 为 14.6%, 并且具有激发波长的依赖性, 这是最简单的季铵盐之一. 为了进行比较, 研究了溴化铵(化合物 **29**)晶体的光致发光(PL)特性, 与 **28** 晶体相反, 化合物 **29** 的晶体几乎是不发光的, Φ_c 极低, 为 0.2%. 然而, 通过冷冻降温至 77 K, **29** 的发射的余辉显著变亮, 表现出铵化合物的一般特征发射. 然后, 进一步分析了十六烷基三甲基溴化铵



图式 6 化合物 **25** 的合成
Scheme 6 Synthesis of compound **25**

(30), 这是一种常见的表面活性剂, 具有更长的烷基链, 在辐照后, 化合物 30 的晶体显示出蓝色荧光和明显的蓝绿色至绿黄色余辉, 表现出的室温磷光(*p*-RTP), 寿命长达 761.9 ms, 并具有光发射的激发波长依赖性. 当 28 和 30 的晶体冷却至 77 K 时, 它们的发光增强, 并获得较宽的光谱, 表明其在低温下进一步稳定, 从而导致增强的 PL 和更宽的颜色可调性. 由于卤素阴离子(X^-)和带正电的季铵阳离子之间的强库仑作用, 重卤素离子在簇聚发射种的形成中发挥着重要作用. 化合物 31 和 32 分别是十六烷基三甲基氯化铵和十六烷基三甲基碘化铵, 与 30 类似, 化合物 31 和 32 晶体都显示出明亮的荧光和不同的超长寿命室温磷光, 并且具有明显的激发波长依赖性, 且荧光和超长寿命室温磷光的颜色随着阴离子类型的不同而发生变化, 化合物 32 晶体更是发出令人印象深刻的橙红色磷光. 袁望章课题组将这些发光现象归结为簇聚诱导发光(*clustering-triggered emission*, 简称 CTE)、离子对的聚集和离子之间的电荷转移, 使得电子离域扩展和构象高度刚硬化. 明亮的光致发光以及明显的余辉和可调多色发射使季铵盐固体能够应用于高级多模防伪.

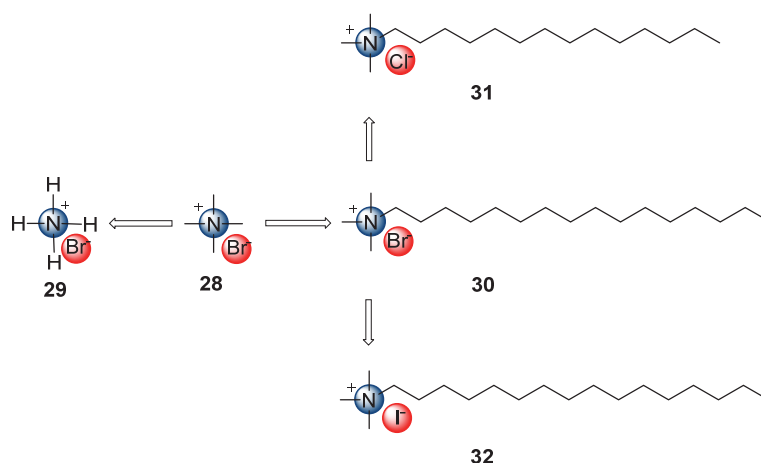
4 以柔性脰键为桥的荧光有机盐

脰一般是在酸作催化剂的条件下, 通过脰或取代脰作用于羰基化合物(如醛或酮)生成的一种多功能有机化合物^[45], 其基本结构($NH-N=CH$)称为甲亚胺基团, 这种结构决定了其具有多种生物活性^[46], 如抗氧化、抗肿瘤和抗癌^[47]. 脰类化合物优异的光物理化学性质、较强的光稳定性以及较高的量子产率, 使其能用作荧光材料和光控开关^[48].

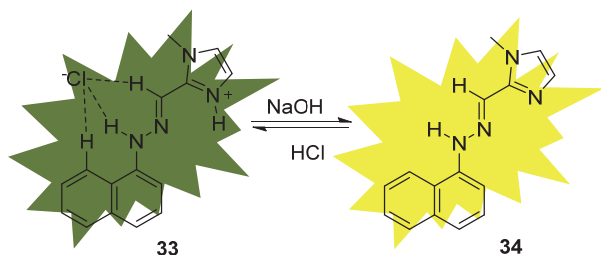
我们课题组^[49]以柔性脰键为桥, 合成了一系列脰类化合物, 主要是在酸作催化剂的条件下, 通过醛或者酮与脰的缩合制备, 然后烷基化反应变成季铵盐, 再离子交换合成不同烷基取代和不同阴离子的有机盐, 通过改变阴离子和 pH 值调节它们的荧光性质. 以脰键为基础, 一边连接甲氧基或 *N,N*-二甲基等作为电子供体, 一边连接咪唑或吡啶、喹啉等作为电子受体, 其形成的 D- π -A 结构使荧光增强. 脰盐之所以能够增强发射是因为脰质子和卤离子(Cl^- 或 Br^-)之间存在着较强的氢键. 此外, 通过阴离子交换, 可以提高荧光量子产率, 并使发射波长有较大的斯托克斯位移. 咪唑-H 的质子化(化合物 33)和脱质子化(化合物 34)导致固态发射颜色从绿色(33)转变为黄色(34) (Scheme 8). 这些新颖的咪唑脰小分子可以作为开发具有可调谐发射强度和波长的创新 AIE 材料的平台.

5 总结和展望

对氮杂环芳香脰盐、季铵盐、季磷盐以及柔性脰键和脰键等发光有机盐的分子设计、发光原理和研究进展分别做了简要总结. 大多数有机发光分子通常具有共轭杂环和多种生色团, 不饱和基团的引入能够改变共轭长度, 从而改变其发光颜色和发光性质. 通过取代反应和离子交换合成各种有机盐发光材料, 成盐后整个发光分子带上电荷, 因此多数有机盐具有很好的水溶性和生物相容性. 烷基链长度、不同阴离子、取代基和空间效应等诸多因素影响有机盐的发光性能, 因此, 可通过改变烷基链长度、阴离子等影响因素, 调控有机盐发光材料的发光颜色、荧光量子效率等性能. 大部分发光有



图式 7 发光季铵盐四甲基溴化铵(28)、十六烷基三甲基溴化铵(30)、十六烷基三甲基氯化铵(31)和十六烷基三乙基碘化铵(32)
Scheme 7 Luminous quaternary ammonium salts such as tetramethyl ammonium bromide (28), cetyltrimethylammonium bromide (compounds 30), cetyltrimethylammonium chloride (31) and cetyltriethylammonium iodide (32)



图式 8 化合物 33 和 34 之间的可逆转换

Scheme 8 Reversible conversion between compounds 33 and 34

机盐具有 AIE 效应, 分子内运动受限为其主要发光机制。

在众多有机盐发光材料中, 咪唑类荧光有机盐占据了重要地位。咪唑本身可作为有机合成中间体, 其衍生物存在于生物机体中, 例如 DNA、血红蛋白等。咪唑盐具有优异的抗菌性, 能用作医药原料和农药原料, 如用于制造抗真菌药、低血糖治疗药、杀虫剂和杀菌剂等; 离子液体也属于有机盐, 研究的离子液体中, 阳离子主要以咪唑阳离子为主。荧光离子液体因其液态光致发光等独特的性能而备受关注。严锋等^[50]报道了一种咪唑型荧光聚离子液体, 利用阴离子交换来调节其荧光和抗菌性能, 同时杀死和成像死亡细菌。而咪唑阳离子结构能与电负性的细菌细胞壁相互作用, 扰乱细菌细胞膜的疏水结构, 加速细菌细胞的死亡。

近年来, 研究者在有机盐发光材料这一领域进行了大量的研究, 并取得极大的进展。有机盐发光材料稳定性高、生物相容性好, 这些化合物在生物医学应用方面表现出良好效果, 如用于癌症诊断、光动力治疗以及生物成像等研究。同时在化学传感器、光电器件以及光催化上也表现出很好的应用前景。22 年来, AIE 领域蓬勃发展, 然而大多数 AIE 分子除了具有荧光性质外, 缺乏其他特殊性质, 限制了其进一步开发和应用。因此合成有机盐发光材料具有很重要的科研与实用价值。我们期待有机盐发光材料与材料、生物、能源、环境等其他研究领域相结合, 为发光领域注入新的活力。在预见有机盐发光材料未来研究特殊性的同时, 科研工作者们还要努力克服有机盐发光材料的发展过程中存在的不足之处, 如合成步骤复杂、量子产率低、构效关系不明确; 缺乏结构表征手段, 导致了对有机盐基本结构和性质的理解不充分; 缺乏对材料光电性质和物理化学性质的调控手段, 导致有机盐与其它相关领域研究相结合较少; 难以应用于有机光电器件中并实现器件小型化, 限制了其实际应用领域开发等。因此我们仍需继续探索并开发合成简单、性能优良且成本低廉的新型有机盐及其衍生物, 探索有机盐与其他领域相结合以及更广泛地发展有

机盐发光材料, 提高其发光效率并拓宽其应用范围, 真正实现其功能性质。

References

- [1] Tao, P.; Miao, Y.; Wang, H.; Xu, B.; Zhao, Q. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1531.
- [2] Liang, Z. P.; Tang, R.; Qiu, Y. C.; Wang, Y.; Lu, H. B.; Wu, Z. G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1401 (in Chinese). (梁志鹏, 唐瑞, 邱雨晨, 王阳, 陆洪彬, 吴正光, 化学学报, **2021**, *79*, 1401.)
- [3] Li, S. W.; Zhu, C. Y. J.; Luo, Y. H.; Zhang, Y. R.; Teng, H. M.; Wang, Z. R.; Zhen, R. G. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1600 (in Chinese). (李善武, 朱陈宇杰, 罗尹豪, 张亚茹, 滕汉明, 王宗瑞, 甄永刚, 化学学报, **2022**, *80*, 1600.)
- [4] Li, J.; Wang, J.; Li, H.; Song, N.; Wang, D.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1144.
- [5] Zhang, J.; Ye, H.; Jin, Y.; Han, D. *Top. Curr. Chem.* **2022**, *380*, 1.
- [6] Dong, S.; Li, Z. J. *Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2431.
- [7] Zhou, Y.; Qu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3209.
- [8] Berthiot, R.; del Giudice, N.; Douce, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 4099.
- [9] Chen, X.; Yan, L.; Liu, Y.; Yang, Y.; You, J. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15080.
- [10] Qin, J.; Guo, J.; Xu, Q.; Zheng, Z.; Mao, H.; Yan, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10504.
- [11] Park, C.; Meghani, N. M.; Shin, Y.; Oh, E.; Park, J. B.; Cui, J. H.; Tran, T. T-D.; Tran, P. H-L.; Lee, B. J. *Pharmaceutics* **2019**, *11*, 102.
- [12] Alam, P.; He, W.; Leung, N. L.; Ma, C.; Kwok, R. T.; Lam, J. W.; Sung, H. H.; Ian D. Williams, Wong, K. S.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909268.
- [13] Yeung, M. C. L.; Yam, V. W. W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4192.
- [14] Hu, H.; Meier, F.; Zhao, D.; Abe, Y.; Gao, Y.; Chen, B.; Salim, T.; Chia, E. E.; Qiao, X.; Deibel, C.; Lam, Y. M. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707621.
- [15] Wang, S. J.; Lin, Y.; Zhang, C. K.; Zhu, T.; Tian, X. H.; Li, D. D.; Ma, W.; Zhang, Q.; Wu, J. Y.; Tian, Y. P. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 4335.
- [16] Zuo, Y.; Wang, X.; Wu, D. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14555.
- [17] Leduskrasts, K.; Suna, E. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 460.
- [18] Asanuma, Y.; Eguchi, H.; Nishiyama, H.; Tomita, I.; Inagi, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1824.
- [19] Liu, X.; Yang, Z.; Xu, W.; Chu, Y.; Yang, J.; Yan, Y.; Wang, Y.; Hua, J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12509.
- [20] Travençolo, V. F.; Cheptsov, D. A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 713.
- [21] Wang, Z.; Bai, W.; Tong, J.; Wang, Y. J.; Qin, A.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10365.
- [22] Chen, R.; Gao, X.; Cheng, X.; Qin, A.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6277.
- [23] Tanabe, K.; Suzui, Y.; Hasegawa, M.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5652.
- [24] Li, Y.; Zhuang, J.; Lu, Y.; Li, N.; Gu, M.; Xia, J.; Zhao, N.; Tang, B. Z. *ACS Nano* **2021**, *15*, 20453.
- [25] Zhao, X.; Chen, Y.; Niu, G.; Gu, D.; Wang, J.; Cao, Y.; Yin, Y.; Li, X.; Ding, D.; Xi, R.; Meng, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 13134.
- [26] Choi, S. Y.; Cho, S.; Kim, D.; Kim, J.; Song, G.; Singh, R.; Kim, C. *J. Membrane Sci.* **2021**, *620*, 118904.
- [27] Riduan, S. N.; Zhang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9055.
- [28] Lü, L. R.; Tang, G. M.; Wang, Y. T.; Ng, S. W. *J. Lumin.* **2018**, *199*, 200.
- [29] Xie, P. H.; Zhou, Y.; Li, X. C.; Liu, X. J.; Liu, L. J.; Cao, Z. Q.; Wang, J. J.; Zheng, X. *Chin. Chem. Lett.* **2022**.
- [30] Zhao, N.; Yang, Z.; Lam, J. W.; Sung, H. H.; Xie, N.; Chen, S.; Su, H.; Gao, M.; Ian D. W.; Kam S.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2012**,

- 48, 8637.
- [31] Wang, J.; Gu, X.; Ma, H.; Peng, Q.; Huang, X.; Zheng, X.; Sung, S.; Shan, G.; Lam, J.; Shuai, Z.; Tang, B. Z. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2963.
- [32] Pawar, A.; Korake, S.; Pawar, A.; Kamble, R. *Curr. Drug Delivery* **2022**.
- [33] Rokitskaya, T. I.; Murphy, M. P.; Skulachev, V. P.; Antonenko, Y. N. *Bioelectrochemistry* **2016**, *111*, 23.
- [34] Rokitskaya, T. I.; Aleksandrova, E. V.; Korshunova, G. A.; Khailova, L. S.; Tashlitsky, V. N.; Luzhkov, V. B.; Antonenko, Y. N. *J. Phys. Chem.* **2022**, *126*, 412.
- [35] Hu, Q.; Gao, M.; Feng, G.; Liu, B. *Angew. Chem., Int. Edit.* **2014**, *53*, 14225.
- [36] Zeng, W.; Lin, M. H.; Zhu, L. Y.; Lin, M. J. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 39.
- [37] Zhang, Y.; Huo, F.; Yin, C.; Yue, Y.; Hao, J.; Chao, J.; Liu, D. *Sens. Actuators, B* **2015**, *207*, 59.
- [38] Wen, T.; Luo, J.; Jia, K.; Lu, L. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2022**, *190*, 122761.
- [39] Lee, J. Y.; Selfridge, K. M.; Kohn, E. M.; Vaden, T. D.; Caputo, G. A. *Biomolecules* **2019**, *9*, 264.
- [40] Forman, M. E.; Fletcher, M. H.; Jennings, M. C.; Duggan, S. M.; Minbiole, K. P.; Wuest, W. M. *ChemMedChem* **2016**, *11*, 958.
- [41] Panzarasa, G.; Osypova, A.; Toncelli, C.; Buhmann, M. T.; Rottmar, M.; Ren, Q.; Maniura-Weber, K.; Rossi, R. M.; Boesel, L. F. *Sens. Actuators, B* **2017**, *249*, 156.
- [42] Qiao, F.; Ke, J.; Liu, Y.; Pei, B.; Hu, Q.; Tang, B. Z.; Wang, Z. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *230*, 115614.
- [43] Tong, H.; Hong, Y.; Dong, Y.; Häußler, M.; Lam, J. W.; Li, Z.; Guo, Z.; Guo, Z.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2006**, 3705.
- [44] Tang, S.; Zhao, Z.; Chen, J.; Yang, T.; Wang, Y.; Chen, X.; Lv, M.; Yuan, W. Z. *Angew. Chem., Int. Edit.* **2022**, *134*, e202117368.
- [45] Can, N. Ö.; Osmaniye, D.; Levent, S.; Sağllok, B. N.; Inci, B.; İlgin, S.; Özkay, Y.; Kaplanclık, Z. A. *Molecules* **2017**, *22*, 1381.
- [46] Rawat, P.; Singh, R. N.; Niranjana, P.; Ranjan, A.; Holguín, N. R. F. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1149*, 539.
- [47] Juwiyatri, E.; Fauza, S. N.; Afriana, N. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2021**, *2049*, 012050.
- [48] Filo, J.; Tisovský, P.; Csicsai, K.; Donovalová, J.; Gáplovský, M.; Gáplovský, A.; Cigán, M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 15910.
- [49] Tian, D. J.; Zheng, X.; Li, X. C.; Liu, X. J.; Zhao, J. H.; Wang, J. J. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 16519.
- [50] Wang, M. Y.; Shi, J.; Mao, H. L.; Sun, Z.; Guo, S. Y.; Guo, J. N.; Yan, F. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 3161.

(Lu, Y.)