

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202007005



8-[4-吡啶]-1,3,5,7-四甲基-2,6-二溴氟硼二吡咯甲川的晶体生长、结构表征和光谱性质

谢浩然, 罗一弘, 戴劲草

(华侨大学 材料物理化学研究所, 福建 厦门 361021)

摘要: 利用溶液晶体生长法,将 8-[4-吡啶]-1,3,5,7-四甲基-2,6-二溴氟硼二吡咯甲川(BDP-Br₂)溶于乙醇-水混合溶剂中,自然挥发,可获得 BDP-Br₂ 单晶. X-射线晶体学分析表明,BDP-Br₂ 晶体属单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群,分子式为 C₁₈H₁₆BF₂N₃Br₂, $M_r=482.97$. 其晶体学参数如下: $a=1.5007(1)$ nm, $b=1.1295(1)$ nm, $c=2.2259(2)$ nm, $\beta=90.949(8)^\circ$, $Z=8$, $\rho_c=1.701$ g·cm⁻³, $R=0.073$, $R_w=0.164$, 拟合优度(GOF)=1.010. 在 BDP-Br₂ 晶体结构中,每个 BDP-Br₂ 染料分子通过分子间 C—H…F 氢键和 C—H… π 超分子作用,组成 Z 形分子链反向交替堆积的三维分子阵列结构. 固相和溶液相的 BDP-Br₂ 染料分子可分别于 550 和 561 nm 处观察到光致发光现象.

关键词: 二溴氟硼二吡咯甲川; 荧光团; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O 641.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2020)05-0618-07

Crystal Growth, Structural Characterization and Spectral Properties of 8-[4-pyridyl]-1,3,5,7-Tetramethyl-2,6-Dibromo-Difluoroboron Dipyrromethene

XIE Haoran, LUO Yihong, DAI Jingcao

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Single crystals of 8-[4-pyridyl]-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-dibromo-difluoroboron dipyrromethene (BDP-Br₂) can be obtained from natural volatilization of its solution in ethanol-water mixed media by solution crystal growth technique. X-ray single crystal analysis reveals that this dye molecule (formula = C₁₈H₁₆BF₂N₃Br₂, $M_r=482.97$) crystallizes in monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=1.5007(1)$ nm, $b=1.1295(1)$ nm, $c=2.2259(2)$ nm, $\beta=90.949(8)^\circ$, $Z=8$, $\rho_c=1.701$ g·cm⁻³, $R=0.073$, $R_w=0.164$, and good-of-fit (GOF)=1.010. In this crystal structure, each dye molecule is interlinked to generate a 3D antiparallel stacks of zigzag-chain-like supramolecular array by the intermolecular C—H…F hydrogen bond and the C—H… π supramolecular interaction between the neighboring dyes. A photoluminescence at 550 nm for solid state and an emission at 561 nm for solution phase are observed in this BDP-Br₂ dye molecule, respectively.

Keywords: dibromo-difluoroboron dipyrromethene; fluorophores; crystal structure; fluorescence

氟硼二吡咯甲川(BODIPY)是一种明亮的有机荧光染料分子^[1],与芘^[2]、苯并咪唑^[3]、蒽^[4]、喹

收稿日期: 2020-07-04

通信作者: 戴劲草(1962-),男,教授,博士,博士生导师,主要从事无机材料化学的研究. E-mail: jcdai@hqu.edu.cn.

基金项目: 华侨大学研究生科研创新基金资助项目(17013081054)

啉^[5]、罗丹明^[6-8]和荧光素^[9]等相比,其核心骨架具有同处共轭平面的硼氮六元环及两侧吡咯五元环的结构特点,保证了其出色的光活性,如强的可见光吸收、高摩尔消光系数、尖锐的荧光发射和高荧光量子产率等。同时,BODIPY 还具有对化学环境变化、pH 值、溶剂极性相对不敏感,以及良好的生理稳定性和易于结构修饰以控制荧光团光活性等独特的物理化学性质,广泛地应用于传感器、荧光探针、信息储存、光电子器件、太阳能电池及生命科学中的生物标记等领域^[1,10-14]。为了调控光物理性质,人们常通过引入推-拉电子基团对这类染料分子的核心骨架进行化学修饰^[1],推电子基团可使光谱发生红移,而拉电子基团则相反,可能导致蓝移现象。8-[4-吡啶]-1,3,5,7-四甲基-2,6-二溴氟硼二吡咯甲川(BDP-Br₂)是通过在这类染料核心骨架上引入推电子的甲基、吡啶官能团及拉电子的重卤素溴原子进行化学修饰而获得的一种氟硼二吡咯甲川衍生物。

为了探索引入化学修饰基团在调控 BODIPY 的光物理性质、实现其电子跃迁效率的提高,以及提高其荧光量子产率的作用,有必要研究这类染料分子的晶体结构。因此,本文研究了 BDP-Br₂ 染料分子的晶体生长、结构表征和光谱性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Gemini/Xcalibur 单晶衍射仪(美国安捷伦科技有限公司);MiniFlex 600 型粉晶衍射仪(日本理学公司);FS5 及 FLS920 型荧光光谱测试系统(英国爱丁堡仪器公司);UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司);NICOLET iS 50 型红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);Avance III 500M 型 NMR 核磁谱仪(德国布鲁克公司)。

2,4-二甲基吡咯、4-吡啶甲醛、2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌(DDQ)、三氟乙酸(TFA)、*N,N*-二异丙基乙胺(DIEA)、二氯甲烷(DCM)、三氟化硼-乙醚(BF₃-OEt₂)和 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)等,均为商购化学纯(CP)试剂,使用前未进一步提纯。

1.2 BDP-Br₂ 的合成和晶体生长

目标化合物 BDP-Br₂ 的合成路线图,如图 1 所示。

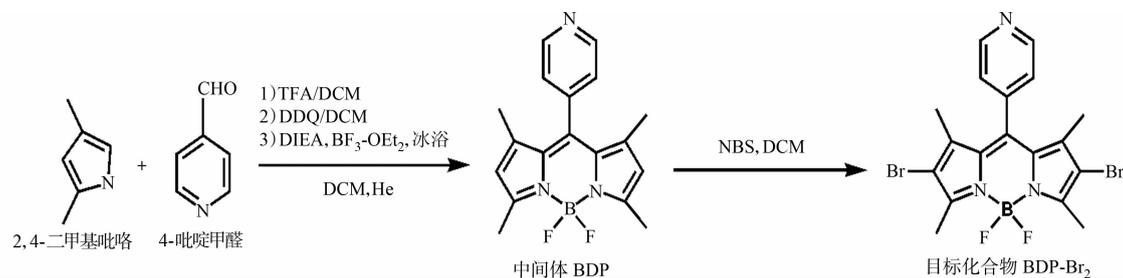


图 1 BDP-Br₂ 的合成路线图

Fig. 1 Synthetic route for BDP-Br₂

首先,参照文献^[15]的方法,以 2,4-二甲基吡咯、4-吡啶甲醛、三氟乙酸、DDQ、DIEA 和三氟化硼-乙醚溶液等为主要试剂,在通入氦气条件下合成橙红色粉末状的中间体 8-[4-吡啶]-1,3,5,7-四甲基-氟硼二吡咯甲川(BDP),按 2,4-二甲基吡咯计,产率为 26%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)核磁谱的化学位移 δ 为 8.81(d, 2H, Py), 7.37(d, 2H, Py), 6.04(d, 2H), 2.59(s, 6H, CH₃), 1.34(s, 6H, CH₃)。然后,参照文献^[16]的方法,在室温磁力搅拌的条件下,把 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴加到 BDP 的二氯甲烷溶液中进行合成反应,获得深红色粉末的 BDP-Br₂,以 BDP 计,产率约为 82%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)核磁谱的 δ 为 8.87(d, 2H, Py), 7.35(d, 2H, Py), 2.64(s, 6H, CH₃), 1.43(s, 6H, CH₃)。FT-IR (KBr)红外光谱的波数 ν (cm⁻¹)为 3 447(br), 2 922(w), 2 857(w), 1 598(w), 1 530(s), 1 464(m), 1 405(s), 1 348(s), 1 310(s), 1 181(s), 1 121(m), 1 085(w), 999(s), 763(s), 718(s), 594(s), 536(s)。

称取 10.0 mg BDP-Br₂ 红色粉末溶解于 4 mL 乙醇中;然后,装入 10 mL 棕色螺口瓶(Φ 22 mm \times 50 mm)中,再用超声波处理 30 min,直至全部粉末完全溶解;旋上螺口瓶盖,置于背光的室温环境(27 $^{\circ}$ C)下进行单晶培养 5 d,让溶剂接近挥发干、瓶底出现粉末析出后,加入约 4 mL 体积比为 16 : 1 的乙醇-水

混合溶剂溶解;继续放置于背光环境中进行晶体生长,一周后在瓶中可获得红色块状单晶 BDP-Br₂。

1.3 BDP-Br₂ 的光谱实验

样品的固态荧光光谱在 FS5 型荧光仪上进行测试,固态粉末样品装在石英比色皿中,采用 450 W 氙灯为光源,在室温下扫描样品的激发光谱,确定合适的激发波长为 425 nm,再以 425 nm 的强辐射光激发照射样品,记录其荧光发射光谱。液相荧光光谱和紫外可见吸收光谱是将 BDP-Br₂ 溶解于二氯甲烷制成 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液相,分别在低于 20 °C 的温度条件下,采用 FLS920 型荧光仪和 UV-2550 型紫外可见分光光度计进行相应的测试。

1.4 BDP-Br₂ 的单晶结构测定

借助光学显微镜,选择尺寸为 0.08 mm×0.06 mm×0.06 mm 的 BDP-Br₂ 红色透明单晶,粘接到纤维细环上,并装上载晶台用于衍射数据收集;在温度 293 K 下,利用装有 Mo 靶($\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$)的 Gemini/Xcalibur 单晶衍射仪收集衍射数据;采用 CrysAlis 软件完成数据还原,并利用 MUTI-SCAN 程序对数据进行经验吸收校正,选择最为可能的空间群,运用 SHELXS-2014 软件,采用直接法进行化合物的结构解析,并通过 SHELXL-2014 软件,采用 F^2 全矩阵最小二乘法对结构进行精修。

非氢原子位置直接从差分 F -图中找出,再用最小二乘法精修确定,吡啶环及甲基官能团上的氢原子坐标采用理论加氢方法确定,最终的精修结果收敛于可靠性因子 $R=0.073$,加权的可靠性因子 $R_w=0.164$,其中,权重 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.068\ 5P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$,拟合优度(GOF)=1.010,最大及最小残余峰分别为 830, -670 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

BDP-Br₂ 的主要晶体学数据,如表 1~3 所示。表 1~3 中: V 为晶胞体积; a, b, c 为晶胞的尺寸; M_r 为相对分子质量; ρ_c 为计算密度; μ 为吸收系数; T 为热力学温度; l 为键长; φ 为键角; U_{eq} 为等效温度因子。更详细的数据可参见英国剑桥国际晶体学数据库登记号为 CCDC 1938298 的 CIF 格式晶体学文件,其数据库官方网站为 www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html。

表 1 BDP-Br₂ 的晶体学及精修数据

Tab. 1 Crystal data and structural refinements for BDP-Br₂

参数	数据	参数	数据	参数	数据
分子式	C ₁₈ H ₁₆ BF ₂ N ₅ Br ₂	M_r	482.97	晶胞尺寸/mm×mm×mm	0.08×0.06×0.06
晶系	单斜晶系	$\rho_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.701	数据收集的 θ 角范围/(°)	3.5~25.0
空间群	$P2_1/c$	$F(000)$	1 904	λ/nm	0.071 073
Z	8	R_{int}	0.079	数据/限制/参数	6 639/0/469
V/nm^3	3.772 3(6)	独立衍射点	6 639	T/K	293(2)
a/nm	1.500 7(1)	收集衍射点	17 423	完成度/%	99.7
b/nm	1.129 5(1)	观察衍射点	3 230	$R(I > 2\sigma(I))$	$R=0.073, R_w=0.164$
c/nm	2.225 9(2)	GOF	1.010	$R(\text{全数据})$	$R=0.164, R_w=0.192$
$\beta/(^\circ)$	90.949(8)	μ/mm^{-1}	4.323	最大/最小残余峰/ $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$	830/-670

表 2 BDP-Br₂ 的主要键长和键角

Tab. 2 Selected bond lengths and bond angles for BDP-Br₂

键长	l/nm	键角	$\varphi/(^\circ)$	键长	l/nm	键角	$\varphi/(^\circ)$
B(1)-F(1)	0.138 0(1)	F(1)-B(1)-F(2)	110.5(7)	Br(3)-C(22)	1.870 0(8)	F(4)-B(2)-N(4)	109.6(7)
B(1)-F(2)	0.136 0(1)	F(3)-B(2)-F(4)	109.2(7)	Br(4)-C(26)	0.188 3(8)	F(4)-B(2)-N(5)	110.0(7)
B(2)-F(3)	0.137 9(9)	N(1)-B(1)-N(2)	105.7(7)	N(1)-C(3)	0.132 0(1)	B(1)-N(1)-C(3)	124.9(7)
B(2)-F(4)	0.137 0(1)	N(4)-B(2)-N(5)	107.1(6)	N(1)-C(4)	0.137 4(9)	B(1)-N(1)-C(4)	126.4(7)
B(1)-N(1)	0.155 0(1)	F(1)-B(1)-N(1)	109.9(7)	N(2)-C(5)	0.134 7(9)	B(1)-N(2)-C(5)	126.8(7)
B(1)-N(2)	0.154 0(1)	F(1)-B(1)-N(2)	109.7(7)	N(2)-C(9)	0.141 7(9)	B(1)-N(2)-C(9)	125.7(7)
B(2)-N(4)	0.154 0(1)	F(2)-B(1)-N(1)	111.0(7)	N(4)-C(23)	0.129 1(9)	B(2)-N(4)-C(23)	126.7(7)
B(2)-N(5)	0.156 0(1)	F(2)-B(1)-N(2)	109.9(7)	N(4)-C(24)	0.140 6(9)	B(2)-N(4)-C(24)	124.7(7)
Br(1)-C(2)	0.186 8(8)	F(3)-B(2)-N(4)	111.1(7)	N(5)-C(25)	0.134 0(1)	B(2)-N(5)-C(25)	125.2(7)
Br(2)-C(6)	0.186 6(8)	F(3)-B(2)-N(5)	109.8(7)	N(5)-C(29)	0.139 0(9)	B(2)-N(5)-C(29)	125.3(7)

表3 BDP-Br₂ 非氢原子的坐标和等效温度因子Tab. 3 Atomic coordinates and equivalent temperature factor for BDP-Br₂

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} /nm ²	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} /nm ²
B(1)	0.269 7(6)	0.500 1(8)	0.235 2(4)	0.000 42(2)	C(11)	0.442 7(6)	0.192 3(8)	0.381 6(4)	0.000 62(3)
B(2)	-0.227 7(6)	0.526 2(8)	0.270 1(5)	0.000 41(2)	C(12)	0.463 0(6)	0.296 5(7)	0.352 5(3)	0.000 39(2)
F(1)	0.184 6(3)	0.468 5(4)	0.216 7(2)	0.000 60(1)	C(13)	0.546 6(6)	0.343 4(8)	0.361 9(4)	0.000 54(2)
F(2)	0.292 2(3)	0.607 5(4)	0.212 1(2)	0.000 57(1)	C(14)	0.605 8(7)	0.285 0(12)	0.398 4(5)	0.000 85(3)
F(3)	-0.203 4(3)	0.418 6(4)	0.294 5(2)	0.000 56(1)	C(15)	0.368 5(7)	0.425 0(9)	0.457 5(4)	0.000 73(3)
F(4)	-0.311 6(3)	0.555 4(4)	0.289 0(2)	0.000 63(1)	C(16)	0.153 1(6)	0.647 3(8)	0.318 4(4)	0.000 72(3)
Br(1)	0.191 9(1)	0.605 0(1)	0.466 9(1)	0.000 69(1)	C(17)	0.508 5(6)	0.167 5(7)	0.234 7(4)	0.000 55(2)
Br(2)	0.458 0(1)	0.208 5(1)	0.089 5(1)	0.000 82(1)	C(18)	0.300 2(6)	0.421 1(8)	0.105 5(4)	0.000 65(3)
Br(3)	-0.312 2(1)	0.403 2(1)	0.402 0(1)	0.000 72(1)	C(21)	-0.184 9(6)	0.551 4(7)	0.104 7(4)	0.000 46(2)
Br(4)	-0.031 1(1)	0.822 4(1)	0.414 2(1)	0.000 79(1)	C(22)	-0.255 0(6)	0.473 3(8)	0.106 4(4)	0.00047(2)
N(1)	0.276 1(4)	0.501 1(5)	0.304 8(3)	0.000 39(2)	C(23)	-0.276 1(5)	0.455 9(7)	0.166 5(4)	0.000 43(2)
N(2)	0.336 8(4)	0.405 4(5)	0.214 8(3)	0.000 38(2)	C(24)	-0.167 4(5)	0.585 2(7)	0.164 8(4)	0.000 42(2)
N(3)	0.588 2(7)	0.185 8(10)	0.428 3(4)	0.000 86(3)	C(25)	-0.143 5(5)	0.656 5(8)	0.347 1(4)	0.000 46(2)
N(4)	-0.226 9(4)	0.521 9(5)	0.200 9(3)	0.000 40(2)	C(26)	-0.076 6(6)	0.746 1(7)	0.345 0(4)	0.000 46(2)
N(5)	-0.159 7(4)	0.623 5(6)	0.290 3(3)	0.000 40(2)	C(27)	-0.052 3(5)	0.766 9(7)	0.287 8(4)	0.000 40(2)
N(6)	0.080 8(7)	0.830 3(9)	0.076 4(4)	0.000 82(3)	C(28)	-0.106 8(5)	0.666 2(6)	0.191 1(3)	0.000 33(2)
C(1)	0.321 3(6)	0.465 4(7)	0.401 5(4)	0.000 46(2)	C(29)	-0.104 4(5)	0.686 3(7)	0.252 2(3)	0.000 36(2)
C(2)	0.250 9(6)	0.544 5(8)	0.400 4(4)	0.000 52(2)	C(30)	0.100 1(7)	0.732 8(10)	0.105 8(5)	0.000 75(3)
C(3)	0.225 2(6)	0.565 3(8)	0.340 1(4)	0.000 51(2)	C(31)	0.042 2(6)	0.677 9(7)	0.144 6(4)	0.000 52(2)
C(4)	0.336 1(5)	0.439 3(7)	0.339 9(3)	0.000 37(2)	C(32)	-0.041 1(5)	0.724 6(7)	0.152 4(3)	0.000 38(2)
C(5)	0.351 7(6)	0.370 4(8)	0.158 0(4)	0.000 45(2)	C(33)	-0.062 5(6)	0.827 4(7)	0.122 1(4)	0.000 61(3)
C(6)	0.417 7(5)	0.282 0(7)	0.159 0(4)	0.000 45(2)	C(34)	0.001 7(8)	0.878 7(9)	0.084 6(4)	0.000 78(3)
C(7)	0.443 9(5)	0.260 4(7)	0.217 3(4)	0.000 41(2)	C(35)	-0.140 6(7)	0.591 8(9)	0.047 8(4)	0.000 73(3)
C(8)	0.395 2(5)	0.359 0(7)	0.313 9(3)	0.000 37(2)	C(36)	-0.348 5(6)	0.372 8(8)	0.189 4(4)	0.000 72(3)
C(9)	0.395 4(5)	0.340 7(7)	0.253 0(3)	0.000 37(2)	C(37)	0.011 2(5)	0.859 6(7)	0.268 1(4)	0.000 47(2)
C(10)	0.509 4(9)	0.140 8(9)	0.417 5(5)	0.000 81(4)	C(38)	-0.190 9(6)	0.607 6(8)	0.399 4(4)	0.000 58(3)

2 结果与讨论

2.1 结构描述

X-射线晶体学的分析可知, BDP-Br₂ 的晶体结构属于单斜晶系的 $P2_1/c$ 空间群, 其分子构型, 如图 2 所示. BDP-Br₂ 的所有键长均在晶体学正常的化学键范围之内(表 2). 每个 BDP-Br₂ 分子母体核心骨架的两个吡咯环与中心硼氮六元杂环基本上处于共平面, 各原子偏离最小二乘平面的最大偏差为 ± 0.007 nm, 从而构成大的共轭体系. 其中, 2 个吡咯环所在平面与中心六元杂环所在平面的二面角分别为 2.20° 和 3.48° ,

四配位的硼原子接近处于四面体几何环境中, 分别与 2 个氮原子及 2 个氟原子键联, 继承了氟硼吡咯染料类化合物的结构通性, 该结构可有效减少分子的振动, 有利于增强染料分子荧光活性.

由于受 1,7-位上 2 个甲基的空间位阻影响, 中间 8-位上的吡啶基团平面与母体核心骨架平面扭转了 85.72° , 略小于 BDC 相应的扭转角 88.20° ^[15], 接近于 90° 的垂直状态. 1,7-位甲基与吡啶基之间存在较强的 C—H $\cdots\pi$ 分子内相互作用, 其接触范围分散在 $0.270\sim 0.476$ nm, 这一螺旋位阻可大幅降低其非辐射衰减效率, 有利于增强染料的荧光发射. 该结构特点说明 BDP-Br₂ 分子的跃迁偶极取向仍与其横跨 2,6-位的分子长轴接近平行. 相邻的 BDP-Br₂ 分子通过其吡啶基团与氟原子之间的 C—H \cdots F 氢键作用($0.270\sim 0.369$ nm), 沿着 $[100]$ 方向相互排列延伸成折叠角为 86.97° 的一维氢键式 Z 形分子链, 而相邻的 Z 形分子链相互间隔 0.44 nm, 又通过广泛存在甲基与芳香环之间的 C—H $\cdots\pi$ 超分子作用($0.296\sim 0.420$ nm), 进一步沿着 $[010]$ 方向堆积成并行的二维超分子层. 沿着 $[001]$ 投影方向可以观

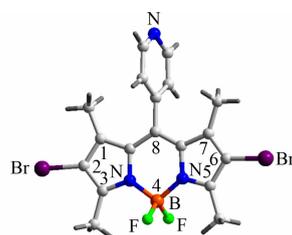


图2 BDP-Br₂ 的分子构型
Fig. 2 Molecular structure in BDP-Br₂

察到这些超分子层相互反向交替堆积构成三维的分子阵列,如图3所示。

有趣的是,在并行的分子链中,相邻BDP-Br₂分子的跃迁偶极并不重叠,而是出现了滑移,其间距为0.44 nm,跃迁偶极滑移角 θ 为71.4°,构成了实质性的H-聚集现象($\theta > 54.7^\circ$)^[17]。这种特殊的H-聚集堆积方式可能对其光学性能产生影响,一般会使其吸收光谱产生蓝移,从而减弱荧光活性,甚至导致发射光谱猝灭^[18]。

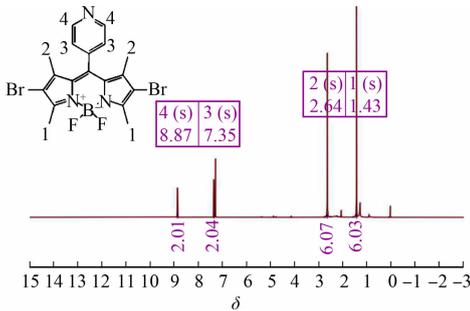
2.2 表征与光谱性质

BDP-Br₂的红外、核磁和粉晶X-射线衍射图谱,如图4所示。由图4(a)可知:3 447 cm⁻¹的谱峰可归属于吸附水分子的伸缩振动谱带;甲基的C-H不对称伸缩振动和对称伸缩振动分别表现在2 922和2 857 cm⁻¹的谱峰处,而其弯曲振动吸收则出现在1 464 cm⁻¹的谱峰处;吡啶基团C-H及C=H伸缩振动吸收表现在1 598 cm⁻¹的谱峰处,吡啶环的面外C-H弯曲振动则表现谱峰为763和718 cm⁻¹;氟硼吡咯骨架的特征振动出现在1 530 cm⁻¹的谱峰处,其B-N及B-F键的伸缩振动分别表现为谱带1 405和1 085 cm⁻¹;C-Br键的伸缩振动则出现在1 121 cm⁻¹的谱峰处。

图4(b)中的非等位氢化学位移与上述红外光谱的表征相吻合,且均与X-射线晶体学的结构分析一致,所测样品的相纯度得到了粉晶X-射线衍射图谱的确认(图4(c))。

文献[18-19]报道了氟硼吡咯发色团的中心母体骨架一般会有一个可见光波段S₀→S₁能态^[20]范围内的尖锐吸收谱带出现在498 nm,以及一个强荧光发射谱带出现在508 nm附近,这种吸收或发射谱带主要是由染料分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁或 $\pi^* \rightarrow \pi$ 激发所致。

BDP-Br₂的液相紫外吸收光谱和荧光光谱,如图5(a)所示。



(b) 核磁谱

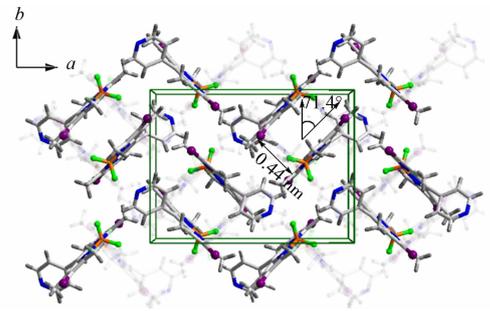
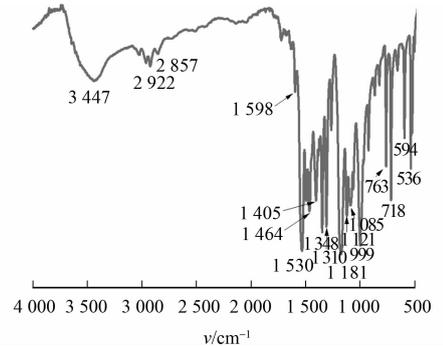
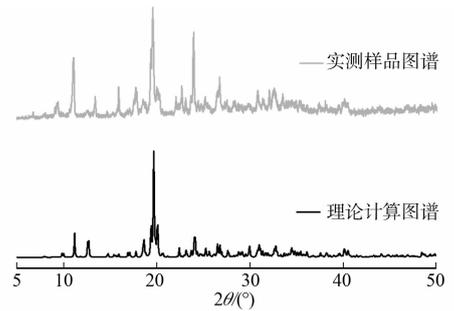


图3 BDP-Br₂分子沿c轴投影方向的晶体堆积图

Fig. 3 Crystal packing view of BDP-Br₂ along with projective c lattice axis



(a) 红外光谱



(c) 粉晶X-射线衍射图谱

图4 BDP-Br₂的红外、核磁和粉晶X-射线衍射图谱

Fig. 4 IR spectrum, NMR and powder X-ray diffraction pattern of BDP-Br₂

示。图5(a)中: D 为吸光度; E 为荧光发射强度。由图5(a)可知:在紫外-可见光波段,BDP-Br₂出现380, 533 nm两个明显的吸收峰,其中,380 nm吸收峰较为宽泛、强度较弱,而强的533 nm吸收峰则显得十分尖锐,并在500 nm处出现一个可分辨的小肩峰。前者宽泛的吸收应属于染料分子S₀→S₂能态范围内的 $n \rightarrow \pi^*$ 激发^[21],而后者是典型的氟硼吡咯类染料的S₀→S₁能态吸收谱带^[20],归属于染料发色官能团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁;500 nm处的小肩峰说明染料分子出现了H-聚集现象^[17]。在波长425 nm的光激发下,液相的BDP-Br₂在561 nm处呈现出一个典型的尖锐强绿色荧光发射,其斯托克斯(Stocks)位移为27 nm。相比未作任何修饰的氟硼吡咯中心母体骨架出现在498 nm的吸收峰和508 nm的发射峰,以及中间体BDP出现在502 nm的吸收峰和521 nm的发射峰^[15],BDP-Br₂显然发生了明显的红移。其中,吸

收谱带相对于母体骨架红移了 35 nm, 相对于 BDP 红移了 31 nm; 而相应的发射谱带则分别红移了 53 nm 和 40 nm. 这一红移现象应该与氟硼吡咯中心母体骨架的 1,3,5,7-位引入了推电子的甲基官能团有必然的联系, 也与 2,6-位引入 Br 原子产生的重原子效应^[22]有关; 而 8-位上引入的吡啶基虽然也属于推电子性质, 有利于增强荧光发射, 但由于受到 1,7-位邻近甲基基团的螺旋位阻, 使吡啶基与母体骨架之间的扭转角为几乎垂直的 85.72°, 不能有效地延展氟硼吡咯中心骨架的平面共轭体系, 因而, 可能对其吸收谱带及荧光发射谱带出现的红移现象影响不大.

BDP-Br₂ 的固态荧光光谱, 如图 5(b) 所示. 由图 5(b) 可知: 固态情况下, 在波长 425 nm 的光激发下, BDP-Br₂ 发出了波长为 550 nm 的绿色荧光, 与上述液相出现在 561 nm 波段处的荧光相比, 固态分子发出的荧光发生了明显的蓝移. 这应该是由于晶态分子受到的束缚较大、分子活动的自由度远不如溶液状态下的溶剂化染料分子, 从而使 BDP-Br₂ 激发态能量增加; 同时也表明 BDP-Br₂ 的溶剂化效应对其发光会产生较大的影响.

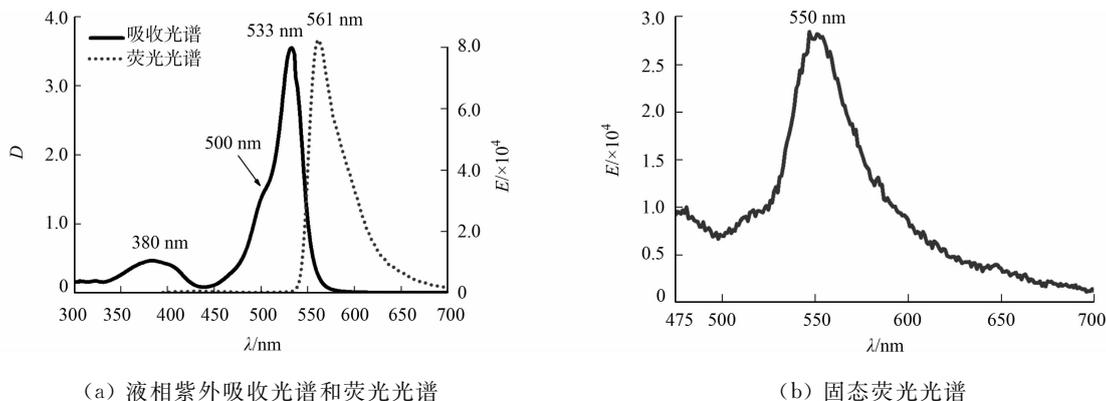


图 5 BDP-Br₂ 溶解于二氯甲烷的液相紫外吸收光谱及荧光光谱和 BDP-Br₂ 的固态荧光光谱

Fig. 5 UV-Vis spectrum and fluorescent spectrum for solution-phase of BDP-Br₂ in DCM and solid-state fluorescent spectra of BDP-Br₂

3 结束语

研究表明: BDP-Br₂ 的晶体结构由于分子间的 C-H…F 氢键作用及 C-H… π 超分子作用而形成 Z 形分子链反向交替堆积的三维分子阵列结构, 相邻染料分子的跃迁偶极滑移角为 71.4°, 构成了实质性的 H-聚集现象; 由于 1,3,5,7-位引入了推电子的甲基官能团, 以及 2,6-位引入 Br 原子产生的重原子效应, BDP-Br₂ 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱与未修饰的氟硼吡咯发色团相比, 发生了较大的红移, 其光致发光性质在溶液状态下, 可在 561 nm 处发出强的绿色荧光, 而在固态情况下, 由于分子活动自由度受到限制, 荧光峰会蓝移到 550 nm 处.

参考文献:

- [1] LOUDET A, BURGESS K. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(11): 4891-4932. DOI: 10.1021/cr078381n.
- [2] WU Chong, ZHAO Jianglin, JIANG Xuekai, et al. A novel fluorescence “on-off-on” Chemosensor for Hg²⁺ via a water-assistant blocking heavy atom effect[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(38): 14948-14953. DOI: 10.1039/C6DT02274J.
- [3] WANI M A, THAKUR N, PANDEY M D, et al. A reusable multichannel anthraimidazoledione-based receptor for Hg²⁺ and Cu²⁺ ions: Ultrasensitive, economical and facile detection of Hg²⁺ in real water sources through fluorescence readout[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(18): 10000-10008. DOI: 10.1039/C7NJ02097J.
- [4] SHYAMAL M, MAITY S, MAITY A, et al. Aggregation induced emission based “turn-off” fluorescent chemosensor for selective and swift sensing of mercury (II) ions in water[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 263: 347-359. DOI: 10.1016/j.snb.2018.02.130.
- [5] KIM H N, REN Wenxiu, KIM J S, et al. Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and

- mercury ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3210-3244. DOI:10.1039/C1CS15245A.
- [6] LIU Li, DAI Jingcao. [Zn(tp)(RdmB)(H₂O)] and [Cd(tp)(RdmB)]: Two unusual one-dimensional rhodamine B coordination polymeric ribbons as luminescent sensors for small molecules and metal cations[J]. *Crystal Growth and Design*, 2018, 18(8): 4460-4469. DOI:10.1021/acs.cgd.8b00455.
- [7] CHEN Xiaoqiang, PRADHAN T, WANG Fang, *et al.* Fluorescent chemosensors based on spiroring-opening of xanthenes and related derivatives[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(3): 1910-1956. DOI:10.1021/cr200201z.
- [8] SAGOO S K, JOCKUSCH R A. The fluorescence properties of cationic rhodamine B in the gas phase[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 220(2): 173-178. DOI:10.1016/j.jphotochem.2011.04.008.
- [9] FU Zhenhai, HAN Xiao, SHAO Yongliang, *et al.* Fluorescein-based chromogenic and ratiometric fluorescence probe for highly selective detection of cysteine and its application in bioimaging[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(3): 1937-1944. DOI:10.1021/acs.analchem.6b04431.
- [10] ULRICH G, ZIESSLER R, HARRIMAN A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: Versatility unsurpassed[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2008, 47(7): 1184-1201. DOI:10.1002/anie.200702070.
- [11] MIAO Wei, FENG Yuanmei, WU Qinghua, *et al.* Phenanthro[b]-fused BODIPYs through tandem suzuki and oxidative aromatic couplings: Synthesis and photophysical properties[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84(15): 9693-9704. DOI:10.1021/acs.joc.9b01425.
- [12] ISHIMATSU R, SHINTAKU H, KAGE Y, *et al.* Efficient electrogenerated chemiluminescence of pyrrolopyrrole aza-BODIPYs in the near-infrared region with tripropylamine: Involving formation of S₂ and T₂ states[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(30): 11791-11795. DOI:10.1021/jacs.9b05245.
- [13] WANG Dandan, CHENG Cheng, WU Qinghua, *et al.* Visible-light excitation of BODIPYs enables self-promoted radical arylation at their 3,5-positions with diazonium salts[J]. *Organic Letters*, 2019, 21(13): 5121-5125. DOI:10.1021/acs.orglett.9b01722.
- [14] RAMU V, GAUTAM S, KONDAIAH P. Diplatinum(II) catecholate of photoactive boron-dipyrromethene for lysosome-targeted photodynamic therapy in red light[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(14): 9067-9075. DOI:10.1021/acs.inorgchem.9b00567.
- [15] 王艳玮, 李敏, 沈珍, 等. 一种新型 pH 荧光探针: 中位吡啶取代的硼二吡咯亚甲基(BDP)染料的合成、结构与光谱性质研究[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(8): 1247-1252.
- [16] BARTELMESS J, FRANCIS A J, EL ROZ K A, *et al.* Light-driven hydrogen evolution by BODIPY-sensitized cobaloxime catalysts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(9): 4527-4534. DOI:10.1021/ic500218q.
- [17] HESTAND N J, SPANO F C. Expanded theory of H- and J-molecular aggregates: The effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(15): 7069-7163. DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00581.
- [18] LIU Hanzhuang, MACK J, GUO Qiuli, *et al.* A selective colorimetric and fluorometric ammonium ion sensor based on the H-aggregation of an aza-BODIPY with fused pyrazine rings[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(44): 12092-12094. DOI:10.1039/c1cc15746a.
- [19] SEN P, ATMACA G Y, ERDOGMUS A, *et al.* The synthesis, characterization, crystal structure and photophysical properties of a new meso-BODIPY substituted phthalonitrile[J]. *Journal of Fluorescence*, 2015, 25(5): 1225-1234. DOI:10.1007/s10895-015-1609-y.
- [20] TOKORO Y, NAGAI A, CHUJO Y. Nanoparticles via H-aggregation of amphiphilic BODIPY dyes[J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(26): 3451-3454. DOI:10.1016/j.tetlet.2010.04.120.
- [21] GEE K R, RUKAVISHNIKOV A, ROTHE A. New Ca²⁺ fluoroionophores based on the BODIPY fluorophore[J]. *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, 2003, 6(4): 363-366. DOI:10.2174/138620703106298455.
- [22] SABATINI R B, MCCORMICK T M, LAZARIDES T, *et al.* Intersystem crossing in halogenated bodipy chromophores used for solar hydrogen production[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(3): 223-227. DOI:10.1021/jz101697y.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)