

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目：含卤、含硫非典型发光化合物的
设计合成与光物理性质研究

学生姓名：	赵子豪
学生学号：	516111910167
专 业：	应用化学
指导教师：	袁望章
学院(系)：	化学化工学院

上海交通大学

毕业设计（论文）学术诚信声明

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文），是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日期： 年 月 日

上海交通大学 毕业设计（论文）版权使用授权书

本毕业设计（论文）作者同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本毕业设计（论文）的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本毕业设计（论文）。

保密☐，在____年解密后适用本授权书。

本论文属于

不保密☐.

（请在以上方框内打“√”）

作者签名：

指导教师签名：

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

含卤、含硫非典型发光化合物的设计合成与光物理性质研究

摘要

近年来,随着对纯有机发光材料研究的日益深入,非典型发光化合物因其不含传统大共轭结构却也具有本征发光性质而受到了广泛关注。相比于必须含有显著共轭结构的传统有机发光化合物,非典型发光化合物仅含有一些离散、彼此孤立的小型生色团和/或助色团,如杂原子(N、O、S、P等)、羟基、羰基、氨基、氰基等,也因此改变了人们原本对于有机发光化合物必须含有大型共轭结构的认识。非典型发光化合物对揭示生物体自发光有重要作用,且因为不含有大共轭结构而较易合成,大多数具有较好的生物相容性、环境友好性、亲水性以及低毒性等优势,在生物成像、防伪加密及化学/生物传感器等领域有着重要的潜在应用价值。

非典型发光化合物的本征发光现象可以用簇聚诱导发光机理进行合理解释,但由于对这类发光化合物的研究仍然处于探索阶段,各种机理众说纷纭,仍然存在很大争议。具有高度普适性的发光机理还有待研究。目前,已有多种基于N、O等杂原子和羟基、氨基、羰基、羧基以及酰胺等富电子基团的非典型发光化合物被报道出来,而对于含有S、P以及卤素等同样富电子杂原子的发光化合物却研究甚少。为进一步探索非典型发光化合物的发光机理,并将含有这些元素的非典型发光化合物纳入到现有理论中,本论文在簇聚诱导发光机理的指导下,以富电子程度较高的卤素以及硫元素为对象,选取或设计合成了一系列小分子或聚合物,探索此类材料是否具有非典型发光性质,并进一步证明簇聚诱导发光机理的合理性、普适性以及其在分子设计中的指导意义。

关键词: 非典型发光化合物, 簇聚诱导发光, 室温磷光, 荧光, 分子设计, 发光可调性

DESIGN, SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF HALOGEN- AND SULPHUR-CONTAINING NONCONVENTIONAL LUMINOPHORES

ABSTRACT

As researches on pure organic luminescent materials go deeper, nonconventional luminophores have been drawing increasing attentions for their intrinsic photoluminescence whereas lacking traditional remarkable conjugations. Compared with conventional pure organic luminescent compounds containing noticeable conjugation structures, nonconventional luminophores only hold varieties of isolated, discrete chromophores, such as heteroatoms (*e.g.* N, O, S and P), hydroxyl, carbonyl, amino and cyano groups, *etc.*, which changes people's cognition that organic luminescent materials must contain remarkable conjugation. Nonconventional luminophores play an important role in revealing self-emission phenomenon of organisms, and also hold significant potential applications in the field of bio-imaging, anti-counterfeit and encryption and bio/chem sensors owing to their relatively easy synthesis, and the fact that most of them hold benign biocompatibility, environmental friendliness, hydrophilicity and low toxicity resulting from not containing conspicuous conjugations.

The clustering-triggered emission (CTE) mechanism can be utilized to rationalize the intrinsic luminescence from such atypical luminophores. However, since researches on this kind of luminescent material still remain to be promoted, a lot of plausible mechanisms have been proposed while no one of them can escape from controversy. In that scenario, a highly universal luminescent mechanism is desperately expected, which needs to be further investigated and generalized. Recently, there have already been multiple literatures relating unorthodox luminophores based on heteroatoms like N and O and electron-rich subunits like hydroxyl, amino, carboxyl, carbonyl, amide and so on. Nevertheless, researches based on atypical luminophores holding other electron-rich heteroatoms such as sulphur-, phosphorus- and halogen-containing nonconventional luminophores are seldomly reported. To further explore the emission mechanism of nonconventional luminophores, and to add luminophores containing these uncommon elements into existing theories, we here in this thesis, under the guidance of CTE mechanism, chose electron-rich halogen- and sulphur-containing luminophores as research objects and subsequently selected or synthesized a series of small molecules or polymers to explore whether these materials

will behave nonconventional luminescent characters. Plus, through researches on the chosen halogen- and sulphur-containing small molecules and polymers, we further testified the rationality of CTE mechanism and its significant guidance role in photoluminescent molecule design.

Key words: Nonconventional luminophore, clustering-triggered emission, room temperature phosphorescence, fluorescence, molecule design, photoluminescence tunability

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 光物理过程	2
1.2.1 分子发光机理	2
1.2.2 PL 光谱和 Stokes 位移	2
1.2.3 量子效率与寿命	3
1.3 纯有机发光材料的发光机理与特点	4
1.3.1 聚集引起猝灭和聚集诱导发光	4
1.3.2 非典型发光化合物的簇聚诱导发光机理	5
1.4 纯有机磷光材料	8
1.4.1 磷光的产生	8
1.4.2 传统纯有机磷光材料	9
1.4.3 非典型的纯有机磷光材料	10
1.5 非典型发光化合物的分子设计	11
1.6 论文研究目的与主要内容	12
1.6.1 研究目的	12
1.6.2 主要内容	12
第二章 非典型发光卤代烃的簇聚诱导发光现象	14
2.1 引言	14
2.2 实验部分	16
2.2.1 试剂与溶剂	16
2.2.2 测试与仪器	16
2.2.3 提纯过程	16
2.3 结果与讨论	17
2.3.1 卤键的形成	17
2.3.2 室温下四种化合物单晶的光物理性质	17
2.3.3 低温条件下四种化合物单晶的光物理性质	19

2.3.4 单晶结构解析	23
2.3.5 理论计算	24
2.4 本章小结	26
第三章 含硫非典型发光聚合物的设计合成与氧化调控发光	27
3.1 引言	27
3.2 实验部分	28
3.2.1 试剂与溶剂	28
3.2.2 测试与仪器	28
3.2.3 合成过程	29
3.3 结果与讨论	30
3.3.1 聚合物合成与表征	30
3.3.2 P1 溶液的光物理性质	32
3.3.3 P1 固体粉末的光物理性质	34
3.3.4 通过可控氧化反应调节发光	35
3.3.5 P1, P2 和 P3 的发光机理	38
3.3.6 P1 在炸药检测方面的应用	40
3.4 本章小结	40
第四章 全文总结	42
参考文献	44
附录	52
谢辞	53
攻读学士学位期间已发表或录用的论文	56

第一章 绪论

1.1 引言

现如今, 光致发光 (photoluminescence, PL) 材料在有机发光二极管 (OLED)、生物化学传感、细胞成像以及生物探针等方面有着及其广泛的应用^[1-5]。相比于无机发光材料和金属有机发光材料, 有机发光材料由于其易于合成和成本低廉的性质而得到了研究者的广泛关注。通常所见的有机发光材料均含有苯环、杂环等芳环结构, 并以它们作为主要生色团。有机发光化合物基本可以被分为聚集引起猝灭 (aggregation-caused quenching, ACQ)^[6-8]和聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE)^[9-11]两类, 由于后者的高效发光性能, AIE 材料在近年来引起了越来越多的关注。

近年来, 越来越多不含大共轭结构的非典型发光化合物被报道。尽管缺少典型的大共轭生色团, 它们仍然具有明显的本征发光现象^[12-14], 而且其发光性质与 AIE 性质高度统一, 即在稀溶液状态下几乎不发光或有微弱的发光现象, 而在浓溶液和固体等聚集状态下有着显著发光。此前, 大共轭生色团被认为是发光所需的必要结构, 因此这种意料之外的非典型发光化合物一经发现便引起了广泛的研究兴趣。如前所述, 传统的有机发光材料大部分含有显著的大共轭芳环结构。这种结构在有助于电子离域和跃迁的同时, 也给化合物带来了生物毒性高、环境不友好、难以降解等问题。另外, 大共轭芳环结构的存在使得这些发光材料大部分为疏水性分子, 给其在水溶液环境下尤其是生物领域的应用造成了一定困难。而众多非典型发光化合物的发现和制备为这些问题带来了可行的解决方案: 由于其缺少芳环结构, 生物相容性、可降解性好且环境友好, 而在生物探针、细胞成像、防伪以及传感检测等方面有着广阔的应用前景^[15-17]。

然而, 尽管越来越多的非典型发光化合物被发现和报道出来, 但其中大多数都是被偶然发现的。许多研究者针对不同非典型发光体系提出了各种各样的解释, 但是准确且可外推的发光机理仍然有待探索。而正因为缺乏对其发光机理和发射中心的充分理解, 非典型发光分子的设计合成也成为了一个难题。基于对大米、淀粉以及纤维素^[18]以及聚丙烯腈^[19]等的发光研究, 我们课题组于 2013 年提出, 非典型化合物的发光应当被归因于富电子基团 (包括 π 电子和 n 电子) 的簇聚以及随即增强的电子云重叠 (电子离域) 和构象刚硬化, 即簇聚诱导发光 (clustering-triggered emission, CTE) 机理。

基于 CTE 机理, 孤立富电子基团的簇聚是非典型发光的关键, 因此在设计非典型发光化合物的过程中, 必须引入这些基团。其中, 硫原子和卤素 (氯和溴) 原子由于具有富电子和较大半径等性质而成为了非典型生色团的有力候选者。然而针对含卤素和含硫的非典型发光化合物的报道却相当之少。因此, 为了充实这方面的研究, 本论文的研究工作着眼于含硫和含卤素的非典型发光化合物。首先我们通过迈克尔加成聚合反应合成了一种含硫高分子, 并通过针对硫原子的逐级氧化实现了对发光波长和强度的有效控制。其次通过比较几种含卤素的小分子的光物理性质, 我们首次发现即使是在仅含有卤素原子一种富电子基团的分子中, 仍然可以产生有效的非典型发光。针对含硫和含卤素非典型发光化合物的研究, 不仅充分证明了 CTE 机理的正确性, 而且为设计合成新型非典型发光化合物开拓了新的道路。

本章主要概述有机发光化合物的光物理性质以及 AIE 性质, 并对目前已有的非典型发

光化合物（包括小分子和高分子）的研究进行总结。最后引出本课题的设计思路、研究意义以及主要内容。

1.2 光物理过程

1.2.1 分子发光机理

如图 1-1 的 Jablonski 能级图所示，原本位于基态 S_0 的分子吸收高能光子后，被激发到某一单重激发态 ($S_n, n > 1$) 的其中一个振动能级。根据激发态分子的卡莎规则 (Kasha's rule)，被激发到单重激发态的分子经内转换 (internal conversion, IC) 和振动弛豫 (vibrational relaxation, VR) 等非辐射跃迁过程后，跃迁回第一单重激发态 (S_1) 的最低振动能级。这一步非辐射跃迁过程约耗时 $10^{-14} \sim 10^{-11}$ s。此后位于 S_1 态的分子经辐射跃迁回到基态 S_0 ，并伴随有发光现象，此发光现象即为荧光 (Fluorescence)，其寿命约为 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ s。除此之外，位于 S_1 激发态的分子也可能通过系间窜跃 (intersystem crossing, ISC) 过程跃迁至某一三重激发态 ($T_n, n > 1$)，经历相似的非辐射跃迁过程（包括 IC 和 VR）后，分子跃迁回第一三重激发态 (T_1) 的最低振动能级，并进一步跃迁回基态 (S_0)，此时发射的光为磷光 (Phosphorescence)，其寿命约为 $10^{-3} \sim 10^1$ s。ISC 过程涉及到电子自旋翻转 (spin-flipping)，因此属于自旋禁阻过程，导致跃迁速率较慢，这是磷光寿命较长而强度较弱的原因。

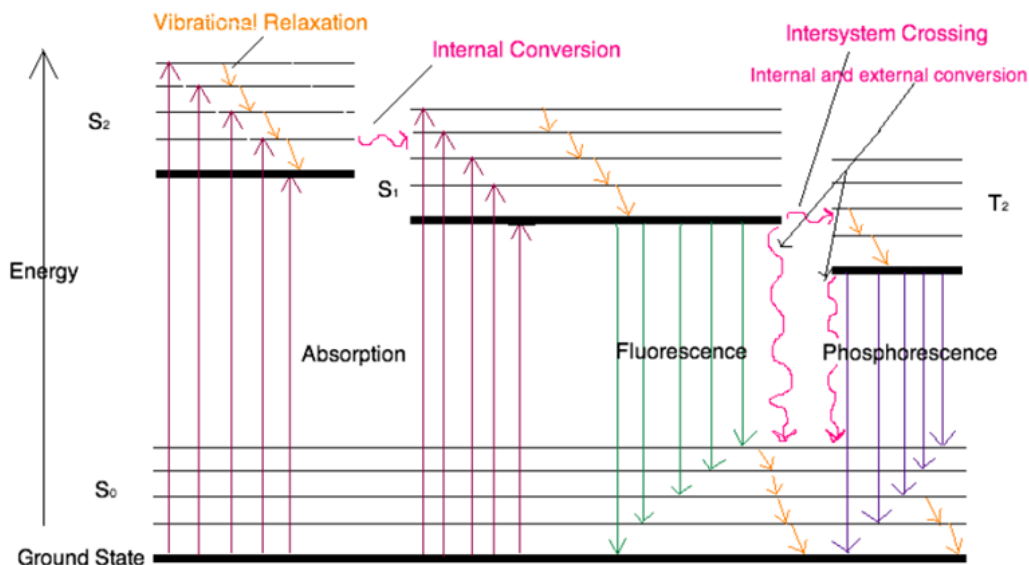


图 1-1 基本光物理过程的 Jablonski 能级图

另外，由于发光过程中涉及 IC，VR 和 ISC 等许多非辐射跃迁过程，导致了一定的能量耗散，因此所发射的荧光/磷光波长一般比激发光波长要长。此外，除了从 S_1 或 T_1 到 S_0 的辐射跃迁之外，也存在非辐射跃迁的可能，如分子热运动导致激发态能量耗散，荧光减弱甚至猝灭。

1.2.2 PL 光谱和 Stokes 位移

PL 光谱包括荧光光谱和磷光光谱，也可分为发射光谱和激发光谱。固定激发波长 (λ_{ex}) 和强度，记录各个波长下的发射强度，得到的发射强度-发射波长谱图为荧光/磷光发射光谱 (emission spectrum)。固定发射波长 (λ_{em}) 不变，记录同样强度的各个激发波长下，此发射波长的发射强度，所得到的发射强度-激发波长的谱图为荧光/磷光激发光谱 (excitation spectrum)。

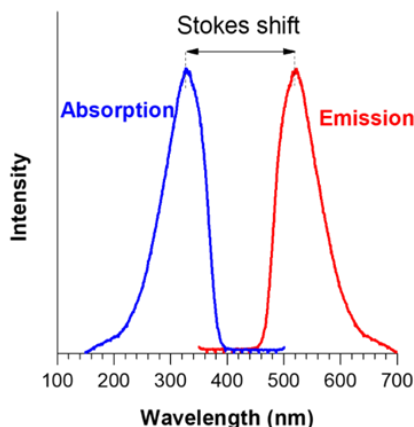


图 1-2 吸收光谱-发射光谱和斯托克斯位移

如前所述，一般情况下，荧光的发射波长大于激发光波长，这种现象于 1852 年被斯托克斯 (Stokes) 首次观察到。如图 1-2 所示，这种波长移动的现象被称为斯托克斯位移 (Stokes shift)，其主要原因在于 IC 和 VR 等非辐射跃迁产生的能量耗散。根据图 1-1， T_1 态的能量总是低于 S_1 态的能量，因此磷光相比于荧光发射波长红移。故而在相同激发波长下，磷光的斯托克斯位移大于荧光。

1.2.3 量子效率与寿命

量子效率 (又称量子产率) 和发光寿命是描述发光性质的重要物理量，主要由激发态的物理性质决定。

量子效率用来表征材料受激发发光的能力，是在特定温度、溶剂等环境下化合物具有的固有发光参数。发光量子效率 (Φ) 定义为材料发射光子数目与吸收光子数目的比值：

$$\Phi = \frac{\text{材料发射光子数目}}{\text{材料吸收光子数目}} \quad \text{公式 (1-1)}$$

除了以上定义，量子效率也可以定义为发光分子数与激发分子总数之比。荧光发光强度高的化合物，其量子效率甚至可以达到 1；量子效率为 0 的分子，可视为没有荧光。为了方便计算，我们常用几个速率常数 (辐射跃迁速率 K_r 和非辐射跃迁速率 K_{nr}) 来定义发光量子效率：

$$\Phi = K_r / (K_r + K_{nr}) \quad \text{公式 (1-2)}$$

由于三线态的产生需要经历一个自旋禁阻过程，因而分子一般不会直接激发产生三线态。一般三重激发态均需要经由 ISC 过程由单重激发态产生，因此磷光量子效率被定义为：

$$\Phi_p = \Phi_{ISC} \times \frac{K_r^p}{K_r^p + K_{nr}^p} \quad \text{公式 (1-3)}$$

$$\Phi_{ISC} = \frac{K_{ISC}}{K_{ISC} + K_r^f + K_{nr}^f} \quad \text{公式 (1-4)}$$

式中， K_r^f 和 K_{nr}^f —— 荧光和磷光辐射跃迁速率常数；
 K_r^p 和 K_{nr}^p —— 荧光和磷光非辐射跃迁速率常数；
 K_{ISC} —— 从单线态到三线态系间窜越速率常数；
 Φ_{ISC} —— 从单线态到三线态系间窜越量子效率

发光寿命是评价有机发光物质的另一个重要发光参数。荧光寿命 (τ) 定义为当激发光源切断后荧光强度衰减至原强度 $1/e$ 所经历的时间, 它代表了荧光分子 S_1 激发态的平均寿命:

$$\tau = 1 / (K_f^f + K_f^p) \quad (\text{公式 1-5})$$

对于磷光材料而言, 寿命定义为激发光源切断后磷光发射强度降低为初始强度 $1/e$ 所需要时间。因为三线态极易被环境中的氧气和水分等猝灭剂猝灭, 所以在定义磷光寿命时会把因猝灭剂猝灭而导致的非辐射跃迁速率 (K_q^p) 考虑入内, 定义如下:

$$\tau_p = 1 / (K_f^f + K_f^p + K_q^p) \quad (\text{公式 1-6})$$

1.3 纯有机发光材料的发光机理与特点

1.3.1 聚集引起猝灭和聚集诱导发光

传统荧光生色团多为具有大 π 共轭体系的刚性平面分子, 在稀溶液中或单分子状态下有很高的荧光量子产率, 但在聚集状态下荧光强度减弱甚至没有发光现象, 即 ACQ 现象^[20-22]。这是由于彼此聚集时过强的分子间相互作用会导致不同程度的猝灭现象: 相邻发光体的芳环, 尤其是具有盘状或者棒形状的芳环, 会产生强烈的分子间 π - π 堆积相互作用而形成激基缔合物。这种聚集体的激发态通常会通过非辐射衰变或松弛回到基态, 导致发光体的发射猝灭。而在实际应用中, 往往需要固态材料, 因此研究者们采用了许多方法得到了固态高效发光的材料^[23-25], 但是其复杂的合成路线使这类材料的发展受到限制。

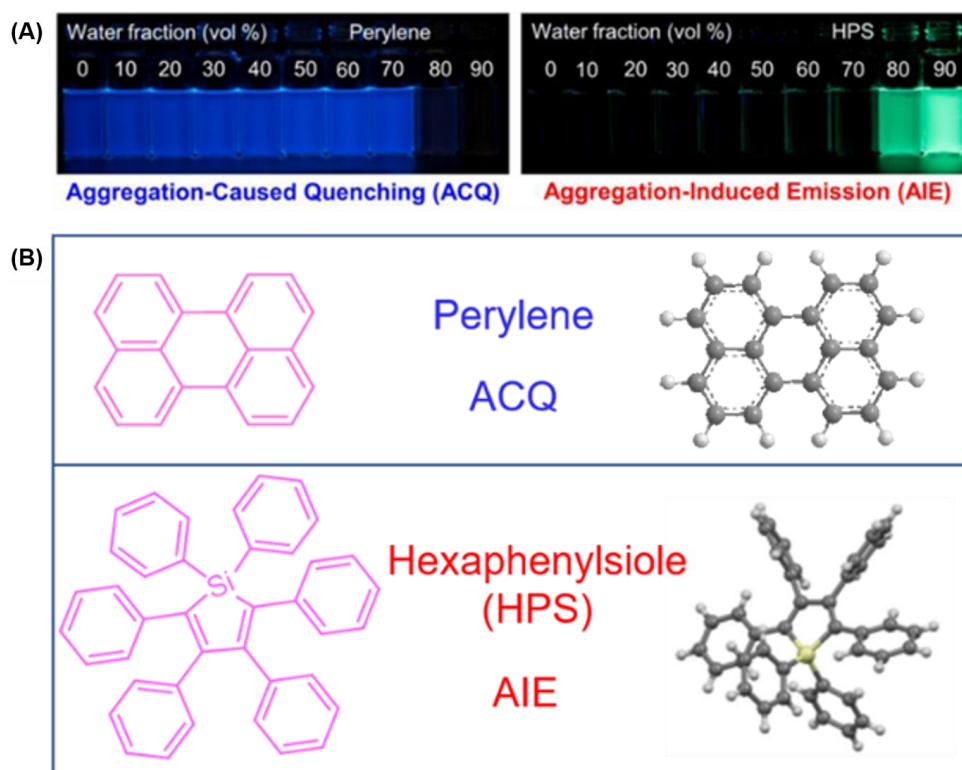


图 1-3 (A) 20 μM (左) 和 20 μM 六苯基噻咯 (右) 在含有不同体积分数水的四氢呋喃/水混合物中的溶液或悬浮液的荧光照片; (B) 萘和六苯基噻咯的分子式, 分别表现出典型的 ACQ 和 AIE 效应

ACQ 现象并不是发光分子聚集时的唯一可能。2001 年, 唐本忠课题组发现 1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基噻咯在良溶剂四氢呋喃中几乎不发光, 但是随着向其中加入的不良溶剂水

的含量逐渐增加, 发光也逐渐增强。当水含量达到 80%-90%时, 该体系已发出强烈的绿色荧光(图 1-3)。此外, 该化合物在固体粉末和掺杂薄膜状态下也有着明亮的荧光发射。这种现象被称为 AIE 现象^[26-28]。

图 1-3 展现了花——一种典型的 ACQ 材料和 1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基噻咯这种 AIE 材料的直观区别。花具有刚性大平面结构, 聚集时高度的 π - π 堆积作用会导致荧光的减弱乃至猝灭。在良溶剂四氢呋喃中, 花的稀溶液呈现出明亮的蓝色荧光。当溶剂中水(不良溶剂)的体积分数越来越多时, 花的发光逐渐减弱; 当水的体积分数达到 80%时, 荧光被猝灭^[29]。

AIE 现象从根本上克服了 ACQ 难题, 扩展了其荧光生色团的应用。AIE 的贡献还不仅如此。近年来, 越来越多不含芳香环大共轭结构的发光化合物逐渐被报道。尽管缺乏传统意义上的芳香共轭生色团, 研究发现这些非典型发光化合物在稀溶液状态下不发光而在浓溶液、纳米悬浮液、薄膜和固体粉末等聚集状态下有着明显的可见光发射。这种现象与 AIE 现象高度统一, 可以用 AIE 对其进行合理解释。

1.3.2 非典型发光化合物的簇聚诱导发光机理

传统的高效发光化合物通常具有大共轭 π 电子系统, 对这些分子的光物理过程和发光机理研究已经十分成熟。然而, 对于近年来发现的不含大共轭结构的非典型发光化合物的发光机理的理解仍然有着巨大争议。以聚乙二醇树枝状聚合物(PAMAM)为例, 尽管已经公认的是其中的叔胺对其本征发光起到了重要作用, 但是仍然有各种各样的机理如氧化^[30,31]、不饱和羟胺的形成^[32]、羰基的聚集^[33]以及富电子基团的簇聚等被用来解释非典型发光化合物的光物理过程^[34]。同时, 端基种类(如羟基、氨基、羧基等), 分子量, 聚合物骨架结构(线型、超支化、树枝状等)以及 pH 值等因素均对 PAMAM 的发光有着重要影响, 这更加增添了得到普适性解释的难度。我们课题组在 2013 年提出了簇聚诱导发光(clustering-triggered emission, CTE)机理来解释这种非典型化合物的独特发光, 即: 彼此离散的非典型生色团的相互簇聚以及随即产生的电子云重叠(电子离域)促使共轭扩展和构象刚硬化, 从而导致发光。我们发现, CTE 机理不仅可以解释我们发现的非典型化合物的发光, 同样也适用于其他的非典型发光系统。

在我们组之前的研究中, 我们从普通的大米观察到了峰位置位于 382 和 433 nm 的蓝色荧光(图 1-4 A)^[18]。由于大米是多种不同天然产物的混合物, 为了更加清晰地阐明相应的发光机理, 我们进一步研究了大米中主要成分, 也就是淀粉的光物理性质。其水溶液和固溶体室温时在 TLC 板上不发光, 然而当使用液氮冷冻至 77 K 低温时有着明亮的发光现象。此外, 淀粉的固体粉末即使在室温下也有着明亮的发光(图 1-4 B)。由于纤维素与淀粉的单体都是葡萄糖, 化学组成一致但是化学结构不同, 作为对比, 我们又对纤维素进行了研究, 发现了相似的发光现象(图 1-4 B)。另外我们又对其他天然产物如牛血清白蛋白(BSA)进行了研究, 也发现了相似的聚集发光行为(图 1-4 B, C)。

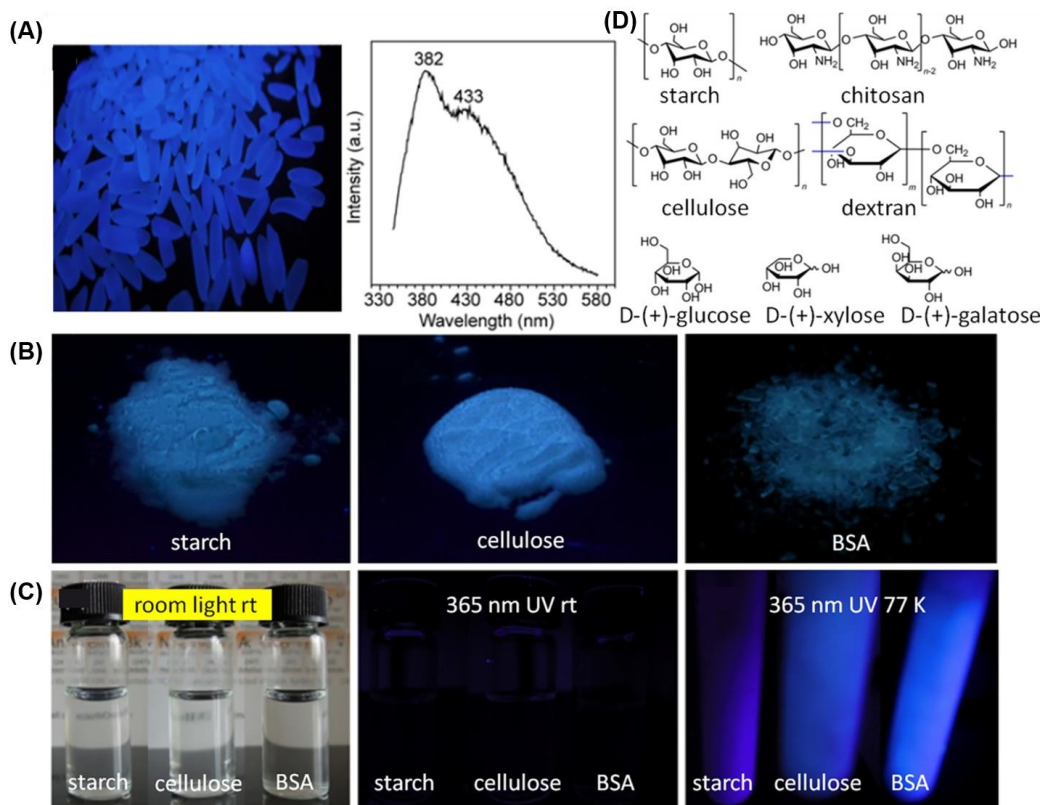


图1-4 (A) 大米在紫外灯下的照片及其发射光谱；(B) 淀粉、纤维素以及BSA的固体粉末和(C) 溶液在紫外灯下或者日光灯下的照片；(D) 一些含有非典型生色团的天然产物

由于淀粉和纤维素均缺乏典型的大共轭生色团，那么在淀粉和纤维素中，是什么充当着发光中心的角色呢。对于淀粉和纤维素而言，除了氢键和饱和碳碳键之外，只有富电子的氧。因此我们很合理地猜测氧原子可能就是发光中心。孤立的氧原子由于电子离域性极其之小以及构象过于多变灵活而很难产生可见光发射，因而导致了在溶液中的微弱发光甚至不发光。而在固体状态，这些原子可以通过彼此聚集而产生簇聚团，在这些簇聚团中，电子云发生重叠，因而导致了分子间电子的离域和共轭（导致能级差降低）以及整体的构象刚硬化。此外，由于较强的分子内和分子间相互作用力以及由聚合物链导致的物理限制阻碍了非辐射跃迁，防止了能量耗散，有助于这些簇聚后的生色团产生高效可见光发射。

CTE 机理也得到了其他分子如壳聚糖、葡聚糖、糖原、木糖以及半乳糖等发光行为的支持（图 1-4 D）。对 D-(+)-葡萄糖单晶结构的研究证明多种分子间作用力（包括多种 $O\cdots O$ 短程作用力）有着重要作用^[63]。一方面，这些分子间作用力限制了分子的振动和转动，促进分子构象刚硬化，抑制非辐射跃迁；另一方面，这些 $O\cdots O$ 短程作用力促进分子间形成了一种 3D 网状结构（图 1-5），这种有效的空间共轭结构在发光过程中扮演着极其重要的角色。

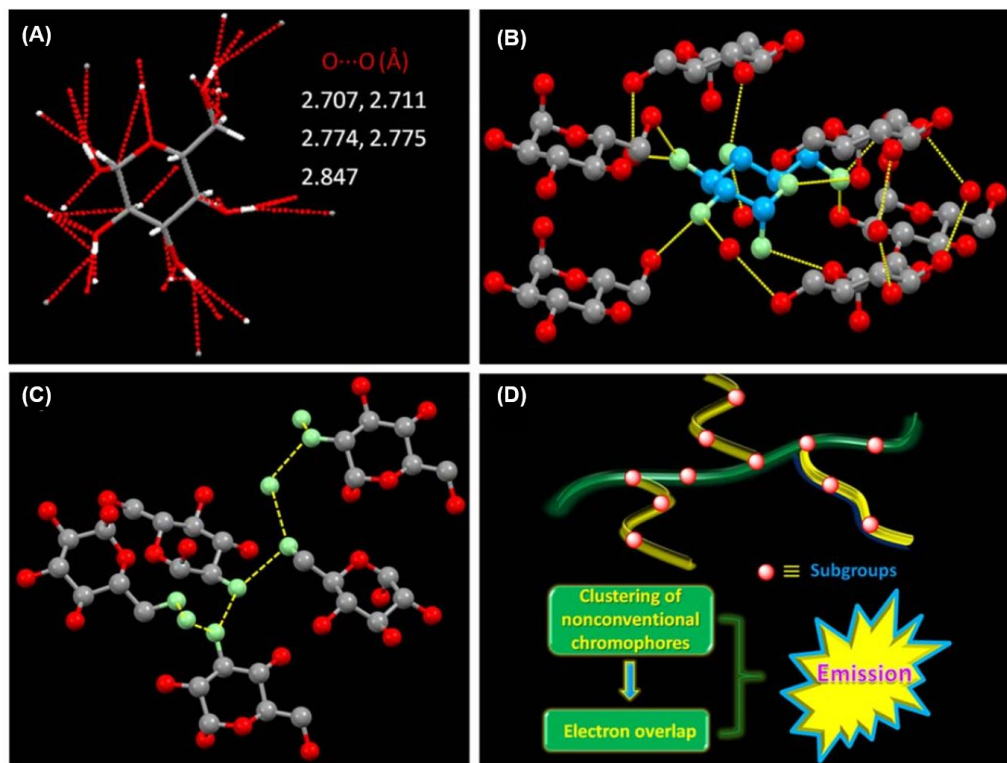


图 1-5 (A) D-(+)-葡萄糖的单晶结构及一个分子周围的分子间相互作用、(B) O...O 的短距离相互作用、(C) 部分连续通道和 (D) 取代基形成的簇中互通空间电子相互作用示意图

除了上述在大米、淀粉以及纤维素的发光中起到重要作用的氧簇生色团之外，研究人员也陆续发现了含有各种其他可以形成簇生色团的非典型发光物质，如氨基、羰基、羧酸、酸酐、羟基、氰基、磺酸基等富电子基团。2016 年，我们课题组发现了聚丙烯腈（PAN）的发光现象^[19]。我们发现，PAN 在稀溶液状态下 ($\leq 1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$) 是不发光的。然而 PAN 的浓溶液和固体粉末却展现出了明亮的蓝色发光，其量子效率达到了 16.9%，并展现出了独特的浓度增强发光和 AIE 性质（图 1-6）。与淀粉和纤维素相似，根据 PAN 的结构及其浓度增强发光性质，其发光可以被归因于氰基的簇聚（图 1-7）。

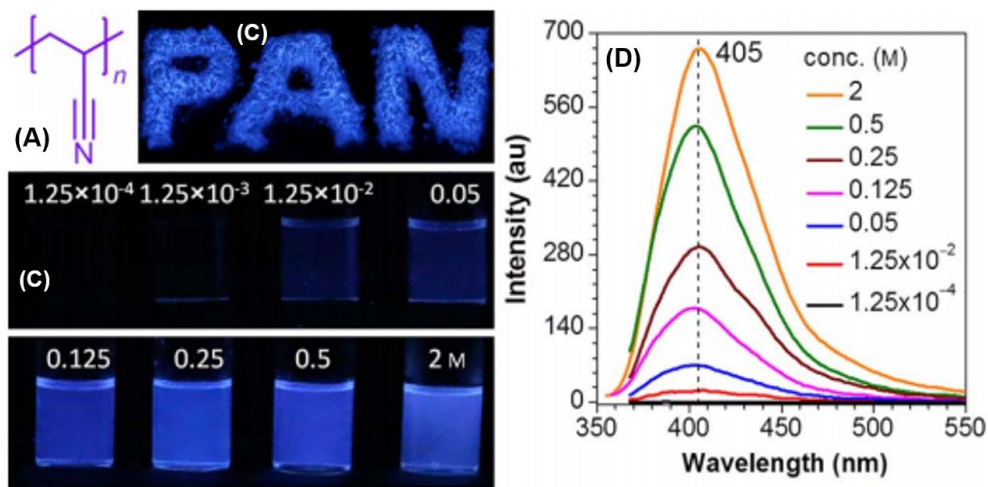


图 1-6 (A) PAN 的结构式；(B) 365 nm 紫外灯下固体粉末的照片；不同浓度 PAN/DMF 溶液的 (C) 365 nm 紫外灯激发下的照片和 (D) 发射光谱

我们进一步通过液氮对 PAN 溶液和固体粉末进行冷冻，增强其构象刚硬化程度，对其在 77 K 下的发光行为进行了研究，不仅发现浓溶液和固体粉末的荧光显著增强，而且观察到了明显的低温绿色磷光，表明构象刚硬化的增加有利于促进发光。PAN 的稀溶液在冷冻后仍然没有荧光发射，这说明仅仅凭借构象刚硬化不足以使分子发光。而且使用不同的激发波长进行发射光谱测试发现，发射光谱表现出明显的激发波长依赖性，即随着激发波长的改变，发射光谱的峰位置和强度也发生改变，这可以归结为不同聚集发射种的形成。进一步的寿命测试证明这些发射种有着不同的荧光寿命。综合以上分析，可以充分证明生色团（氰基）簇的形成才是非典型发光化合物发光的根本原因。CTE 机理的正确性也得以证明。

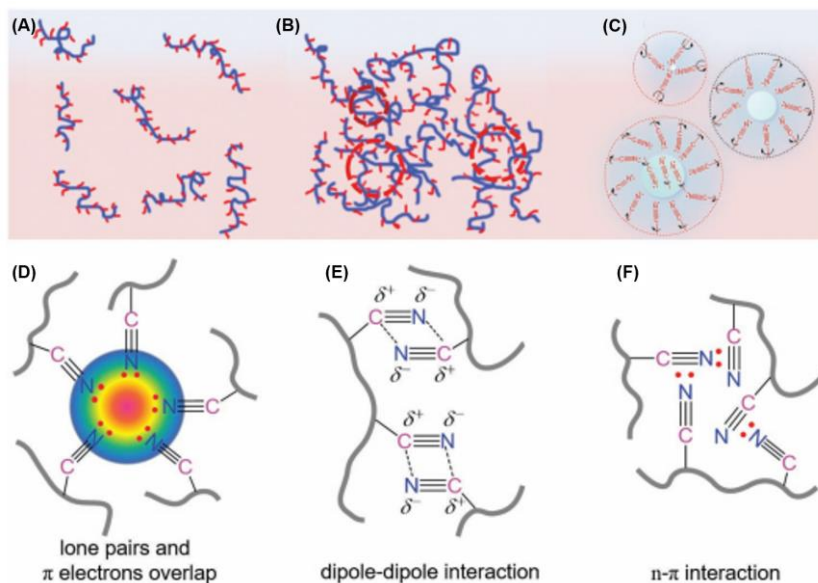


图 1-7 PAN 分子在 (A) 孤立和 (B) 聚集状态下的示意图；(C) 聚集状态下的氰基；氰基簇中可能存在的分子内和分子间作用力：(D) 孤对电子和 π 电子之间的电子云重叠，(E) 偶极-偶极相互作用和 (F) $n-\pi$ 相互作用。

1.4 纯有机磷光材料

1.4.1 磷光的产生

磷光的产生过程需要克服被禁阻的 ISC 过程，因此其寿命较长。由于磷光具有可以克服生物体内短寿命的背景荧光干扰等优点，在分子传感和生物影像等领域得到广泛的关注 [35]。

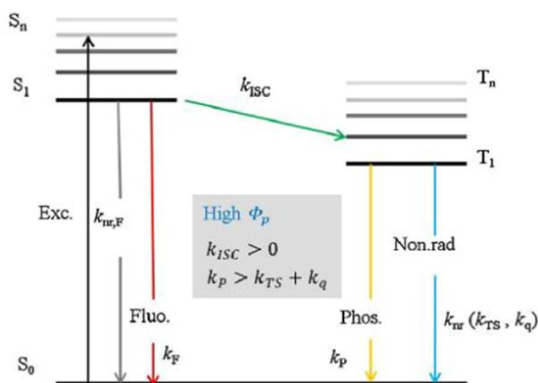


图 1-8 磷光产生的光物理过程，中间灰色部分是室温磷光产生的条件

如图 1-8 所示，三线态 (T_1) 是单线态 (S_1) 通过系间窜越 (ISC) 过程形成的，而影响这一过程的重要因素是分子的自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) [36]。为了促进被禁阻的 ISC 过程，传统的磷光材料通常通过引入重金属的方式增加 SOC，从而提高 ISC 速率常数。但是随之而来也带来了成本高、毒性大等问题。因此，纯有机磷光材料因其成本低廉且易于设计合成而开始进入研究者的视线。要获得纯有机室温磷光材料，首先要能够产生有效的 ISC，从而获得三重态的激子；其次，为了能够让三重态激子在室温下尽可能多地以磷光的形式跃迁，必须要减少非辐射跃迁的过程。

1.4.2 传统纯有机磷光材料

纯有机材料由于 $S_1 \rightarrow T_1$ 的禁阻以及三线态对环境较为敏感等因素而不容易产生磷光，因此纯有机室温磷光 (room temperature phosphorescence, RTP) 材料较难得到 [37,38]。目前已有的室温磷光或提高其量子效率的手段，主要是引入重原子 (卤素原子等)、异质原子及羰基等。同时，基于分子设计上，通过结晶、主客体掺杂等方法抑制非辐射跃迁以用于提高磷光寿命。

Fraser 课题组设计并合成了二氟化硼-二苯甲酰甲烷-聚乳酸体系 ($BF_2dbmPLA$)，研究发现在室温下，该化合物在有氧氛围下只发射绿色荧光，而在低温下发射红色磷光 [39]。说明此化合物具有发射磷光的能力。将此化合物制备成膜，发现在空气中发射蓝色荧光，但是置于无氧氛围内，能够发射极不寻常的绿色室温磷光 (如图 1-9 所示)，表明 $BF_2dbmPLA$ 具有磷光现象。迄今为止，在室温状况下具有荧光/磷光双发射现象的纯有机化合物也鲜有报道。

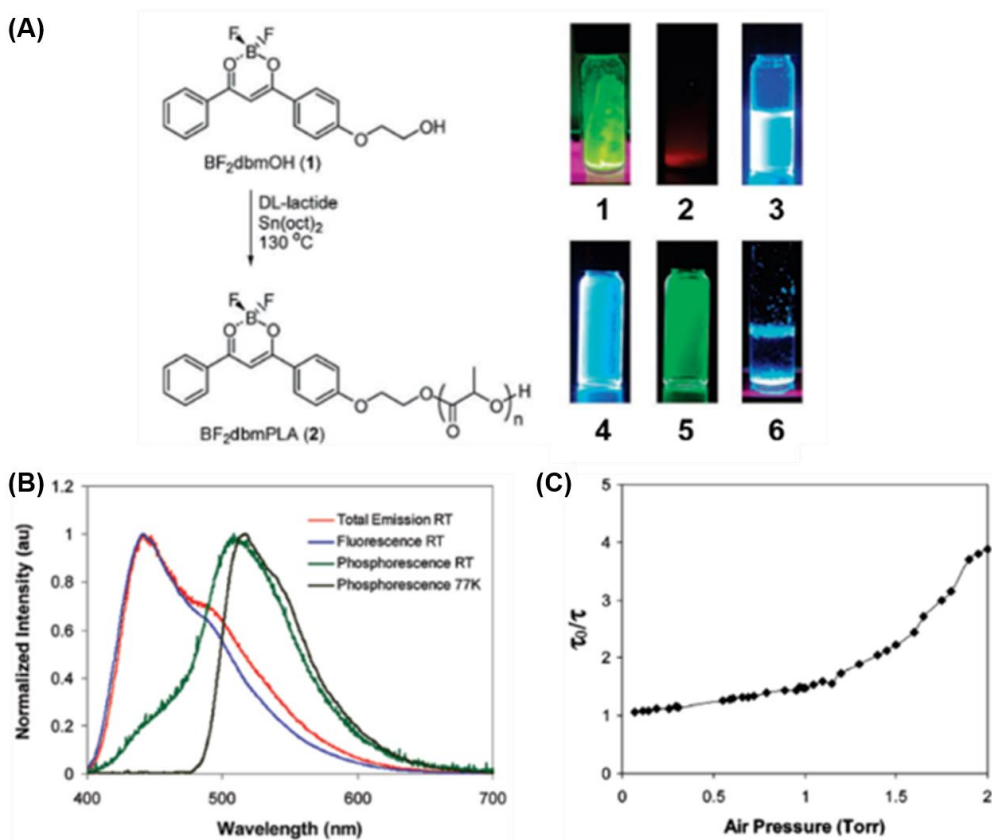


图 1-9 (A) 聚合物合成过程及其 365 nm 下的发光。 BF_2dbmOH 和 $BF_2dbmPLA$ 不同状态下的发光； (B) $BF_2dbmPLA$ 薄膜在不同状态下的发射光谱及 77 K 下磷光光谱； (C) $BF_2dbmPLA$ 薄膜的寿命 Stern-Volmer 曲线显示了室温磷光的氧气猝灭效应。

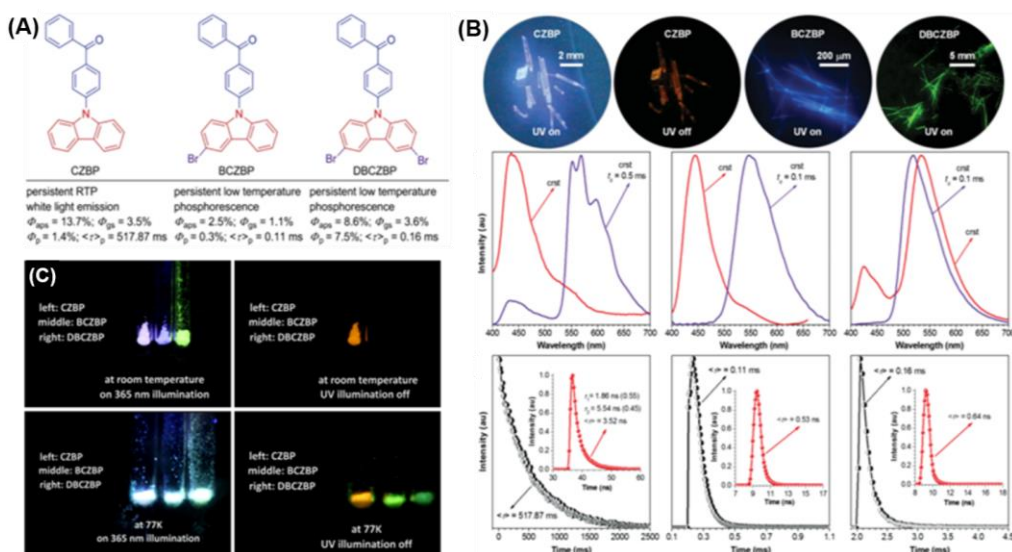


图 1-10 (A) CZBP、BCZBP 及 DBCZBP 结构式；(B) CZBP、BCZBP 及 DBCZBP 在紫外光照及 CZBP 在关灯后的发光照照片。CZBP、BCZBP 及 DBCZBP 的即时与延迟发射谱及荧光和磷光寿命；(C) CZBP、BCZBP 及 DBCZBP 在室温和 77 K 条件下，在 365 nm 紫外光辐照及停止辐照后的照片。

基于设计室温磷光的基础上，我们课题组曾采用二苯甲酮作为拉电子单元，唑啉为给电子单元，通过反应合成具有 D- π -A 结构的化合物（图 1-10），使其具有长寿命室温磷光性质^[40]。研究发现其晶态在 365 nm 紫外光照下发射白光，其中包含了蓝色荧光和橙色磷光。在关掉紫外辐照情况下，CZBP 的白光消失，但却仍能发射数秒橙色磷光（图 1-10 B）。其长寿命磷光应归结于晶格对水、氧等三线态发射猝灭剂的隔绝以及 CZBP 分子在晶体中的密堆积和有效的分子间相互作用，构象刚硬化程度增加。特别地，化合物中具有较高振动能级的 C-H 基团在 CZBP 晶体中得到了有效限制，这为获得长寿命磷光提供了有利条件。

1.4.3 非典型的纯有机磷光材料

与典型有机磷光材料相比，非典型化合物中因为含有 N、S 和 C=O 等而比较容易产生磷光现象。谭业强等人报道了海藻酸钠的室温磷光现象。海藻酸钠的结构如图 1-11 A 所示，其分子由 β -D-甘露糖醛酸（ β -D-mannuronic, M）和 α -L-古洛糖醛酸（ α -L-guluronic, G）按（1 $\rightarrow$ 4）键连接而成，是一种天然多糖^[41]。研究发现海藻酸钠的本征发光可以用 CTE 机理来解释。当延迟 0.1 ms 时，以 330 nm 为激发波长，海藻酸钠的室温磷光发射峰位为 518 nm，寿命可达 27.4 ms。图 1-11 C 进一步证实其实室温磷光现象：以 312 nm 紫外灯激发，海藻酸钠固体粉末及薄膜呈现蓝白色荧光，当停止激发后，展现出长寿命的磷光现象。产生这种室温磷光现象的原因主要是氧原子及羧基的簇聚，导致能级差降低，从而有利于 SOC 过程；此外，由于在固体中构象刚硬化程度高，导致非辐射跃迁被抑制，更加利于室温磷光的产生。

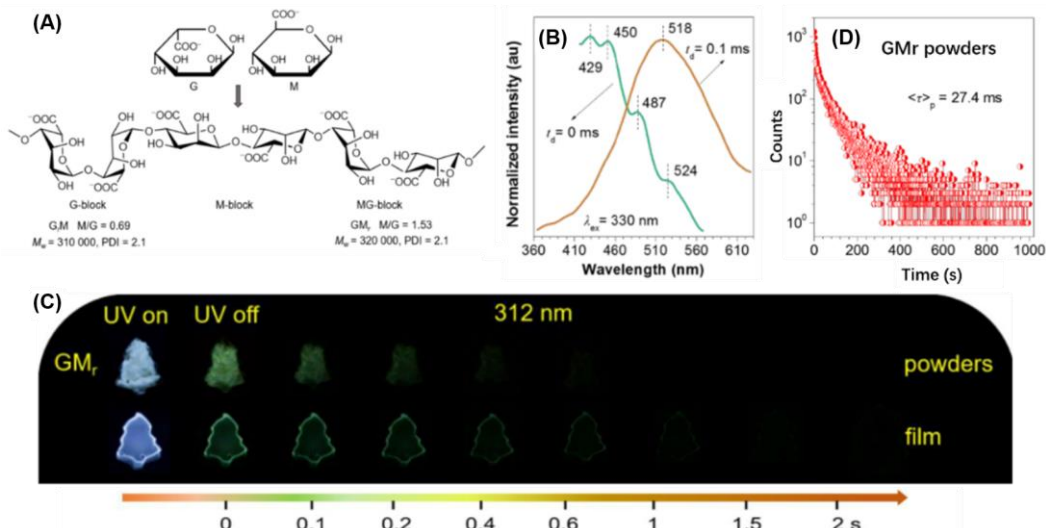


图 1-11 (A) 海藻酸钠的结构，包含 G 和 M 单元。(B) GMr 粉末在激发波长 330 nm 下， t_d 为 0 和 0.1 ms 的发射光谱。(C) 在 312 nm 紫外灯开和关闭后，GMr 固体粉末和膜的图片。(D) GMr 粉末的延迟寿命谱图。

1.5 非典型发光化合物的分子设计

如前所述，虽然对非典型发光材料的研究取得了巨大的进展，但是大多数发光体系都是偶然被发现的。到目前为止，尽管有许多不同的假设被提出，非典型生色团的发光机理仍然存在较大的争议。由于缺少对发光机理的深入理解，合理设计非典型发光化合物仍十分具有挑战性。

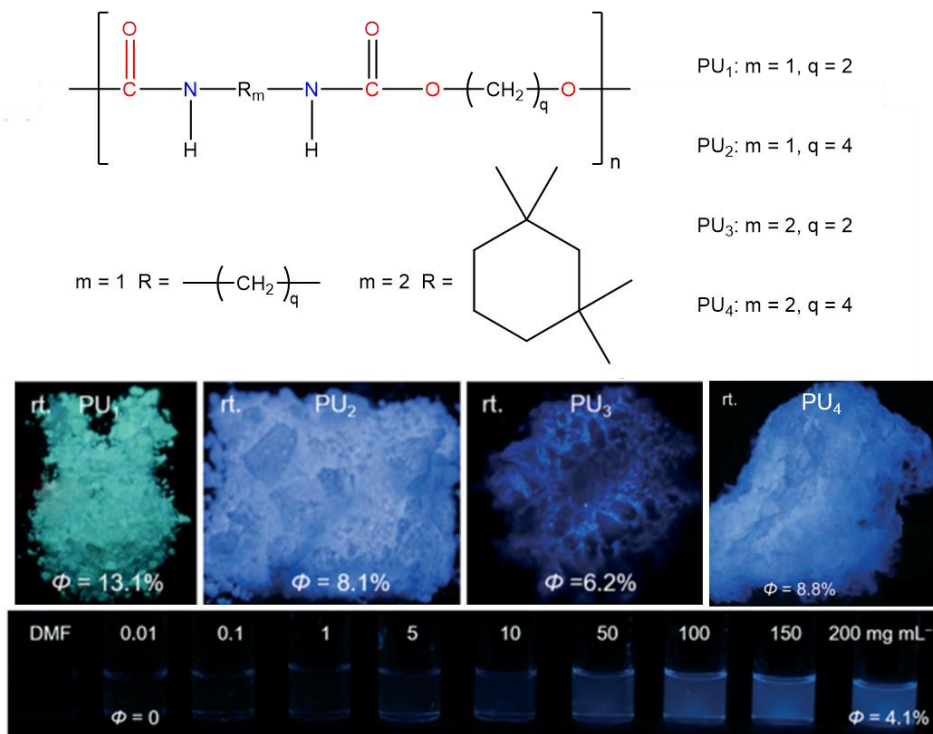


图 1-12 PU₁–PU₄ 的结构，室温时 365 nm 紫外光下的固体以及 PU₄/DMF 溶液发光照片。

以前，研究者们一般将发光归因于脂肪叔胺的氧化，但这并不适用于其他体系。此外，非典型生色团的氧化对其发光仅仅是促进而非首要条件^[42,43]。随后在 2013 年，我们课题组

提出了 CTE 机理，不仅可以解释我们发现的非典型发光，而且也适用于其他的体系。在此之后，为了进一步证明 CTE 机理的正确性并发展新的非典型发光化合物，我们课题组的陈晓红博士设计并合成了一系列非芳香性聚氨酯（PUs）材料^[44]。与传统的含有硬链段和软链段的聚氨酯不同^[45-47]，所合成的聚氨酯仅含有由非芳香性二异氰酸酯和短链二醇加成反应形成的硬链段。在设计合成的聚氨酯中，氨基甲酸酯基团的簇聚团成为发射中心。如图 1-12 所示，此类聚氨酯在稀溶液中不发光，但是在浓溶液、固体和薄膜状态时会发出明亮的绿光或蓝光，显示出了浓度增强发光和 AIE 性质。此外，聚氨酯固体还具有 RTP 性质。

对这一系列聚氨酯材料的设计合成不仅显示了 CTE 机理在解释非典型发光体系方面的正确性和普适性，更体现了根据 CTE 机理设计非典型发光化合物的可行性。这一研究为之后设计合成非典型发光材料提供了基础与依据。

1.6 论文研究目的与主要内容

1.6.1 研究目的

经过上述讨论，越来越多的研究报道了不含有传统生色团的非典型化合物本征荧光。这些非典型的发光体通常具有很多传统发光分子无法比拟的优点，例如容易制备、环境友好及良好的亲水性等。正是因为这些优点的存在，使得此类含有非典型生色团的发光化合物有希望被应用于生物以及医疗方向领域。然而，尽管目前对于非典型发光化合物的研究逐渐增多，理解也逐渐深入，对其发光机理的研究仍处于探索阶段，尚未有定论形成。CTE 作为一种可能的机理，需要进一步的证实与应用。

非典型发光化合物一般只含有脂肪胺、羟基、羰基、酯基、酰胺、酸酐、酯基等非典型生色团，在这些非典型的生色团中一般含有富电子氧原子基团（例如醚、羟基以及羰基）以及氮原子基团（如氨基、氰基等），这些富原子均存在着大量的孤对电子。同样作为富电子原子且半径比氧、氮原子还要大，卤素原子和硫原子应当是非典型生色团的有力候选者。然而针对这两种元素的非典型生色团研究却非常少。为了进一步证明 CTE 机理，并且发展新型的非典型发光化合物，本课题以含卤、含硫的非典型发光化合物作为主要对象进行研究，力图将 CTE 机理推广到其他富电子原子的体系中，并为非典型发光化合物的设计合成提供新的策略。

1.6.2 主要内容

由于卤素原子和硫原子本身的富电子性质，且其原子半径较大，更加容易产生分子间和分子内相互作用，含卤、含硫的分子体系应当具有非典型发光性质。因此本课题针对含卤、含硫的非典型发光化合物进行了研究，可以分为以下两部分。

第一部分对含卤小分子的光物理性质进行研究，以证明 CTE 机理的正确性并将其推广至非典型卤素发光体系：

（1）选取四氯季戊烷（pentaerythrityl tetrachloride, PERTC）、四溴季戊烷（pentaerythrityl tetrabromide, PERTB）两种含卤（氯和溴）原子的小分子作为代表，进行提纯并获取单晶，进行其在室温以及 77 K 下的光物理性质表征（包括荧光、室温磷光、量子效率和寿命）。

（2）选取六氯乙烷（hexachloroethane, HCE）和四溴化碳（tetrabromomethane, TBM）作为代表，进一步排除了分子中氢原子和其他原子之间的作用力，研究纯卤素体系在室温以及 77 K 下的光物理性质。

（3）对以上四种样品的单晶进行解析，获得单晶数据，说明在卤素体系中卤键对发光的影响，将 CTE 机理推广至卤素体系。

（4）对以上四种样品进行理论计算，利用理论计算数据辅助说明其发光原理。

第二部分以 CTE 机理为基础，设计合成一种含硫的高分子化合物，并通过对硫原子的逐步可控氧化对发光性质进行调控：

(1) 根据 CTE 机理，设计一种含有硫原子的高分子，并在高分子骨架中引入非典型生色团酯基，以增强其发光能力。

(2) 使用 1,4-丁二硫醇 (BDT) 与 1,4-丁二醇丙烯酸酯 (BDDA) 进行迈克尔加成聚合反应，得到一种含有酯基和硫原子的聚硫醚 (P1)。并对其进行可控氧化，生成对应的聚亚砷 (P2) 和聚砷 (P3)。对聚合物进行核磁、红外等常规表征以证明产物的获得。

(3) 对 P1, P2 和 P3 进行室温以及 77 K 下的荧光、磷光光谱测试，寿命以及量子效率测试等光物理性质表征，说明非典型生色团 (酯基、硫原子、亚砷和砷) 簇聚在光物理过程中的重要作用，并展现对硫原子的氧化对发光的调控作用。

第二章 非典型发光卤代烃的簇聚诱导发光现象

2.1 引言

发光材料自问世以来,就得到了广泛的开发和利用,其在细胞成像^[48,49],化学/生物探针^[50-52],药物递送^[53],光波导^[54,55]以及有机发光二极管^[56-61]等方面独特的优点和应用前景一直受到研究者的关注。其中,相比于有机金属发光材料 and 无机发光材料,纯有机发光化合物因其结构易于调整、易于合成且价格低廉而受到重视。为了能够得到高效的发光,研究者们需要向化合物中引入频繁的电子交流,在传统的有机发光化合物中,实现这一点的关键就在于引入较大的共轭结构(如彼此共轭的芳环等)。不同于传统典型的发光化合物,不含大共轭结构,而仅含有氨基、羟基、羧基、氰基等离散小共轭基团以及杂原子(如 N、O、P、S 等)的非典型发光化合物的本征荧光近年来如雨后春笋般被陆续报道出来。由于非典型发光化合物的出现颠覆了人们对发光化合物必须拥有大共轭结构的传统认知,其本征光致发光得到了愈来愈多的关注,成为发光领域近年来的研究热点之一。此外,相比于典型发光化合物,这些非典型发光化合物因为不具有芳环等大共轭结构,具有毒性低、环境友好、亲水性好以及生物相容性等优越性质。再加上其在基础研究及发光本质探索等方面的重要意义,很多关于非典型发光化合物的潜在应用也被报道出来^[17,62-66]。

如前所述,由于不具有显著的共轭结构,在非典型发光化合物中,彼此离散的小的富电子基团承担起了构建发光中心的任务。这些富电子基团既包括富含孤对电子——即 n 电子的杂原子(如 N, O, P, S)^[17,33,67-69]和羟基^[70]等基团,也包括富含不饱和 π 电子的羰基^[71]和氰基^[19]等基团。由于不含有任何其他相对容易被激发的结构,这些彼此孤立的小共轭基团被认为是非典型发光化合物的发射中心。然而,这些孤立的富含 n 电子和 π 电子的亚基并不足以发射可见光提供足够的电子离域。因此基于上面提到的各种关于非典型发光化合物的研究以及非典型发光化合物只有在聚集状态下才可以被激发产生光致发光的研究事实,我们课题组提出了簇聚诱导发光(CTE)机理来合理解释这种本征发光行为。CTE 机理认为,在非典型发光化合物的聚集状态下,原本彼此孤立无法形成大型共轭结构的离散富电子基团发生簇聚,使彼此的电子云重叠而产生电子离域,从而可以发挥类似大共轭结构的作用,另外,簇聚使得分子通过各种分子内和分子间相互作用力彼此约束,因而有利于实现分子构象刚硬化,进而对非典型发光起到了重要的促进作用^[18,19]。事实上,CTE 机理的正确性已经得到了大量对非典型发光化合物研究的支持和证明。

对非典型发光化合物中生色团簇的进一步深入研究证明了空间共轭(TSC)网络的存在,并揭示了非共价键及因此而形成的有序结构在发光中的重要性^[41,72-74]。在 TSC 网络中,非共价键(包括氢键、氧族键、离子相互作用和偶极-偶极相互作用等)作为连接不同富含 π 和 n 电子基团的桥梁并进一步形成具有规则有序结构的发光中心(发光簇)。由于这种因非共价键形成的有序框架结构的出现,TSC 网络中分子的构象刚硬化被大大加强,并且因此能够避免氧气、水分以及分子振转动等不利因素对发光的抑制作用。事实上,理论研究已经将非共价键、有序分子堆积结构以及 TSC 作用视为一种普遍现象,这些因素对有效簇聚和构象刚硬化有着重要作用,进而促进发光。受这些研究结果的启发,我们考虑到近年来兴起的一种非共价键——卤键(XB)^[75-77]是否可以被用于非典型发光化合物的领域。由于卤

键本身作用力较强（5 – 180 kJ/mol）且相比于氢键更具有方向性^[77]，作为一种有效的分子间相互作用已被广泛应用于晶体工程、分子识别、超分子化学以及药物设计等方面^[78]。理所当然，它同样具有被用于构建 TSC 网络进而发展非典型发光化合物的潜力。

与其他的非共价键（如氢键）不同，卤键不仅可以通过连接生色团来缩短它们彼此的距离从而实现有效簇聚，进一步促进 TSC 作用和发光；由于富含 n 电子，卤素基团自身还可以组成发光簇来作为发光中心。此外，卤素原子中充足的 n 电子和卤素本身带来的重原子效应还可以为磷光的产生提供有利条件。这是由于 n 电子的簇聚以及重原子的加入有利于促进自旋-轨道耦合（SOC）以及随之发生的系间窜越（ISC）过程，使更多的单线态电子转变为三线态，从而有利于磷光发射。这样看来，以卤键作为非共价键形成 TSC 网络、以卤簇作为发光中心的非典型发光化合物有着其独特的优势。但令人遗憾的是，截至到现在，对卤键在发光方面作用的研究均着眼于通过形成卤键来增强源于其他发光中心的荧光和磷光发射^[79-81]，而没有对于卤簇直接作为发光源的研究。

根据 CTE 机理，卤簇应该可以作为发光中心。为了验证我们的猜想，并同时排除来自其他各种簇的干扰，我们决定构建只含有卤素这一种富电子基团的简单结构卤代烃进行研究。由于根据此前的报道，氟原子的 σ -hole 很小且电负性太大，因此无法作为良好的卤键给体^[82]；而碘原子占比较高的卤代烃大多稳定性较差、易分解^[83]，因此我们在这里引入了商业可购且有着简单分子组成的六氯乙烷（HCE）进行研究。为了与全卤素取代的 HCE 进行对比，含氢原子的四氯季戊烷（PERTC）也被选中作为代表；同时对应含有溴原子的四溴季戊烷（PERTB）和四溴化碳（TBM）也被选为对比的研究对象（图 2-1）。所有这些化合物均经过提纯并培养单晶。尽管看上去这些分子由于结构过于简单，似乎无法形成有效的共轭结构而不会发光，但是事实证明，在紫外光激发下，它们的单晶均发出了微弱但依然可见的荧光（图 2-1）。由于分子中没有其他任何可能的生色团，卤簇被认为是唯一有可能产生发光的结构。之后进行的一系列表征（紫外吸收等）证明了卤键在体系中的形成过程。随后在低温（77 K）下的发光研究进一步说明了样品的发光能力，不仅荧光显著被增强，更是出现了超长寿命的磷光（图 2-1）。更亮眼的是，在这些化合物中均观察到了磷光随激发波长以及温度变化的双重可调性。这种意想不到的来自卤素体系的本征发光将为非典型发光化合物及卤键的基础研究提供广阔视野。

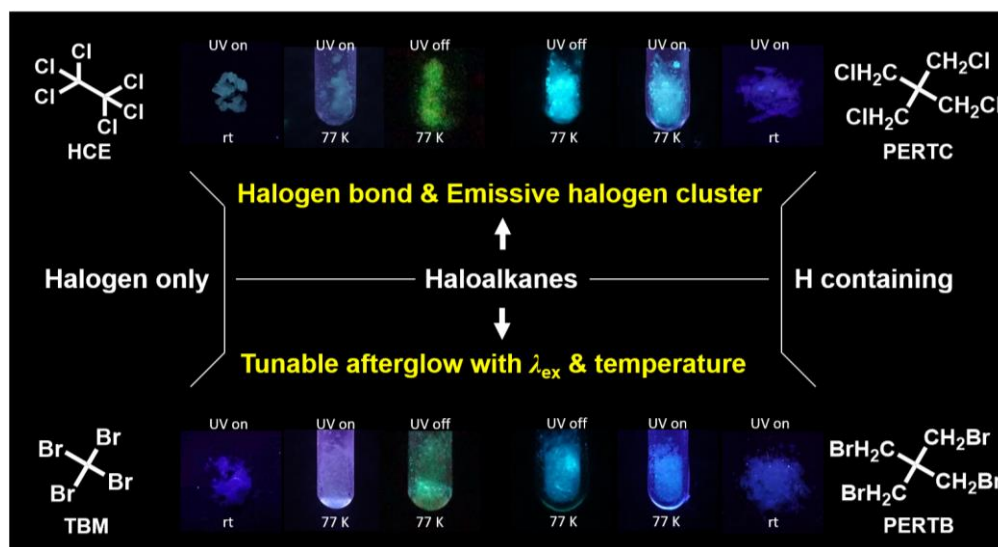


图 2-1 PERTC, PERTB, HCE 和 TBM 的结构、紫外光激发下的发光照片及文章主要内容

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与溶剂

六氯乙烷 (HCE)、四氯季戊烷 (PERTC)、四溴季戊烷 (PERTB) 和四溴化碳 (TBM) 购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司 (TCI)。乙腈、丙酮购于上海凌峰化学试剂有限公司 (Shanghai Lingfeng Chemical Reagents Co., Ltd.)。娃哈哈纯净水购于杭州娃哈哈集团有限公司 (Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd)。HCE、PERTC、PERTB 和 TBM 在使用之前在乙腈和娃哈哈纯净水中通过重结晶提纯, 又溶于乙腈通过溶剂挥发法或界面交换法 (另使用娃哈哈纯净水) 制备单晶进行进一步研究。其他试剂均为分析纯级别, 在使用之前未经进一步提纯。

2.2.2 测试与仪器

溶液紫外吸收光谱使用美国 Perkin Elmer 公司制造的 Lambda 35 UV/Vis 光谱仪测定。固体紫外吸收光谱使用美国 Perkin Elmer 公司制造的 Lambda 750S 光谱仪测定。PL 光谱及荧光、磷光寿命使用 Edinburgh Instruments Ltd. 生产的 FSL1000 的稳态/瞬态荧光光谱仪, 在 77 – 298 K 的温度条件下测试。单晶 X 射线衍射数据通过 Bruker D8 Venture-CMOS 单晶 X 衍射仪上收集。所有照片均由 Sony α 7s 数码相机拍摄。

含时密度泛函理论 (TD-DFT) 计算在 Gaussian 09 程序 (版本 B.01) 上进行, 通过使用 b3lyp 混合函数和 def2svp 基集计算得到第 n 单线态 (S_n) 和第 n 三线态 (T_n) 激发能。

2.2.3 提纯过程

(1) HCE、PERTC、PERTB 和 TBM 的提纯

称取 2.0 g 样品于 100 mL 三口烧瓶中, 加入 5 mL 乙腈, 再逐滴加入娃哈哈纯净水使固体略微析出, 加热到 80 °C 使之完全溶解。在 80 °C 下不断分别逐滴加入少量乙腈和纯净水, 至固体刚好溶解为最佳。在油浴锅中自然冷却至室温后分别得到四种化合物的晶体, 自然过滤后于 20 mL 样品瓶中收集晶体。将得到的晶体置于真空烘箱中干燥过夜。收集备用。

(2) HCE、PERTC 和 PERTB 的单晶培养

采用溶剂挥发法培养三种化合物的单晶: 分别称取 500 mg 样品于 20 mL 样品瓶中, 加入乙腈溶解至接近饱和溶液, 用锡箔纸封口并在其上用注射器针头戳上多个小孔。将样品瓶置于安静无扰动的位置使溶剂缓慢挥发, 数天后可得到四边形片状晶体 (HCE)、不规则轻薄片状晶体 (PERTC) 和不规则六边形片状晶体 (PERTB)。为了确保单晶纯度, 在溶剂完全挥干之前将晶体移取至另外的容器保存。

(3) TBM 的单晶培养

采用界面交换法培养 TBM 的单晶: 称取 500 mg 样品于 20 mL 棕色样品瓶中, 加入乙腈溶解至接近饱和溶液。再取一棕色样品瓶加入约 3 mL 娃哈哈纯净水。用胶头滴管吸取 TBM/乙腈溶液, 转圈盛有娃哈哈纯净水的瓶壁缓慢滴加, 使液体沿瓶壁缓缓流下, 从而与水形成具有明显界面的两相。避免振动, 将盛有混合分相溶液的棕色样品瓶放入冰箱冷藏。一天后可得到从界面开始向乙腈相生长的针状晶体。为了确保单晶纯度, 在溶剂完全挥干之前将晶体移取至另外的容器遮光在冰箱冷藏室以 6 °C 保存。

2.3 结果与讨论

2.3.1 卤键的形成

和氢键一样，卤键形成过程中会导致电子云的重新排布，此外在卤键供体（R-X）中，带有 σ -hole（即正电中心）的卤原子的轴向半径会缩小，而径向半径则会有所增加^[75]。伴随卤键形成产生的这些因素均导致了对 R-X 键键长的影响，这也是表征卤键形成的重要入手点。根据之前的报道，溶液中卤键的形成可以用包括核磁共振波谱、紫外吸收光谱、红外光谱、拉曼光谱、电子自旋共振谱以及量热学方法进行表征^[84]。经过筛选，我们选择紫外吸收光谱作为本体系中卤键是否形成的表征方法。

以 HCE 作为代表，我们对其进行了紫外吸收光谱表征。我们设想，在极稀的溶液中 HCE 分子应当以单分子的形式存在，彼此间有足够的距离因而不会产生卤键；而在较浓溶液中，卤键应当在彼此靠近的分子间有效形成。因此我们对浓度为 0.01 mM 和 5 mM 的 HCE/乙腈溶液进行了表征，实验结果如图 2-2 所示。

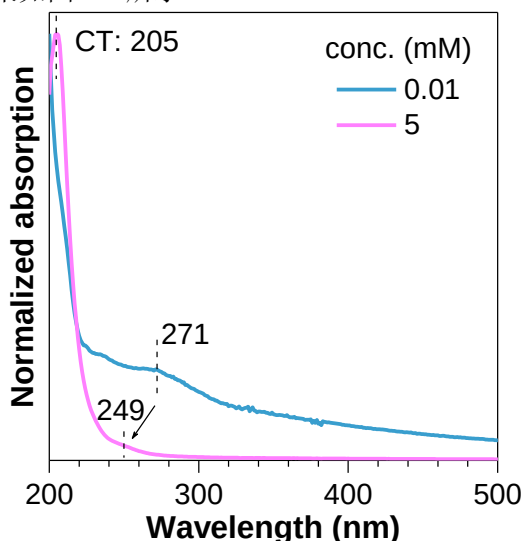


图 2-2 0.01 和 5 mM HCE/乙腈溶液的紫外-可见吸收光谱

根据 Erdélyi 的报道^[84]，卤键形成过程中，对应的紫外吸收光谱会呈现两种特征：（1）明显可见的峰位置的蓝移；（2）在紫外区会出现一个新的电荷转移（Charge Transfer, CT）峰。通过对比 0.01 和 5 mM 的 HCE 溶液紫外吸收光谱可知，浓溶液在 205 nm 处出现了明显的强烈吸收峰。这一吸收峰就对应于卤键形成所导致的 CT 峰。另外，稀溶液光谱中归属于溴原子 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁位于 271 nm 处的吸收峰在浓溶液中蓝移至 249 nm 处。这两点特征均符合紫外吸收光谱对卤键形成的鉴定标准，因此我们可以初步判断：在 HCE 分子间形成了卤键。

2.3.2 室温下四种化合物单晶的光物理性质

由于这四种卤代烃分子的结构十分简单，没有任何如平面结构等可以限制分子自身运动的结构特征，因此其粉末状态的发光性质较差。由于在单晶结构中的分子因晶格的束缚使得分子自身振动转动被抑制，因而可以利用单晶结构有效抑制各种非辐射跃迁，给分子提供更为刚硬化的构象从而促进发光。我们因此决定直接对它们的单晶进行研究。

如图 2-3 A 所示，四种化合物的单晶在室温下均有微弱但是十分明显的发光现象。对它们进一步的光谱测试发现，这四种物质的性质有诸多相似之处（图 2-3 B-E）：在不同的激发波长下，HCE, PERTC, PERTB 和 TBM 四种化合物单晶的发射光谱中峰位置几乎均集中在

UV-A 到蓝光区域^[85], 且均具有可被仪器检测到的 RTP 现象。观察它们的荧光光谱发现, 均展现出明显的激发波长依赖性, 即在不同的激发波长下发射的峰位置与强度均有不同, 这与图 2-3 A 中发光照片所显示出的现象相一致; 此外, 经时间分辨光谱 (图 2-4) 测得, 在同一激发波长下, 不同发射波长对应的荧光寿命不同, 如 HCE 单晶在 312 nm 激发波长下, 在发射波长为 429 和 454 nm 处的寿命分别为 2.1 和 2.7 ns, 证明在这四种化合物的单晶中存在寿命不同的发射种, 这正是分子发生了簇聚的表现——由于簇聚程度不同, 使得不同大小的簇聚团形成, 导致了多种发射中心的共存。为了获得更多的信息, 我们对这四种化合物 5 mM 的乙腈溶液进行了紫外吸收光谱测试 (图 2-3 F), 发现这些溶液的紫外吸收基本集中于 300 nm 之前的范围。但是将 250–400 nm 的光谱放大观察后发现, 在 300–400 nm 的范围内也存在吸收, 这解释了即使是能量较低的长波紫外线也可以激发这些化合物产生发光的现象。

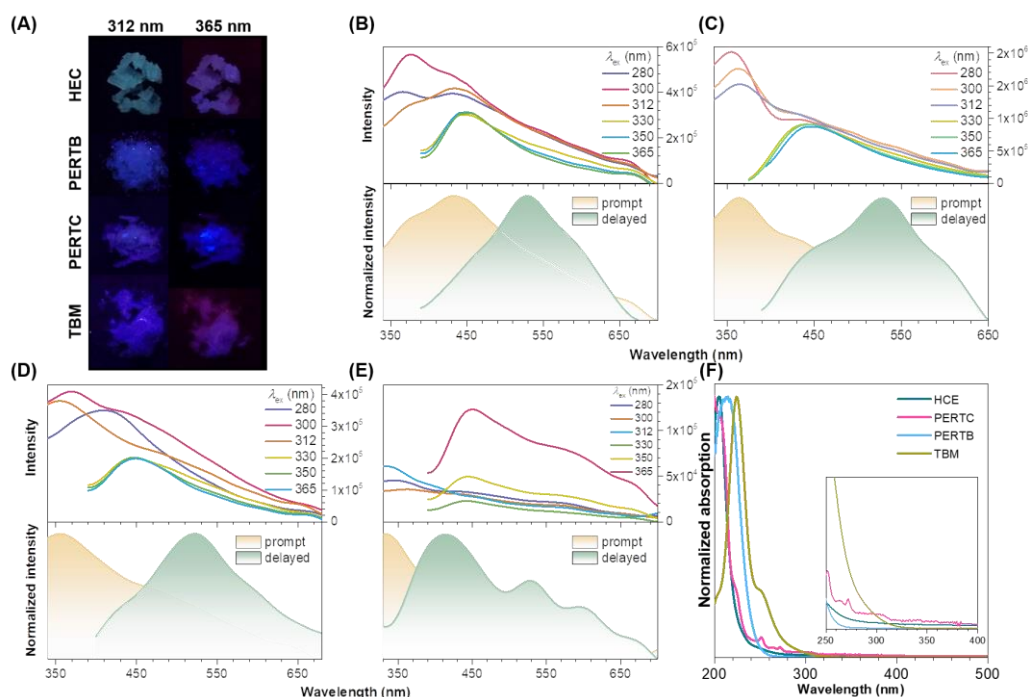


图 2-3 (A) 室温时 HCE、PERTC、PERTB 和 TBM 单晶在 312 和 365 nm 紫外灯激发下的发光照片; (B–E) 室温时 HCE、PERTC、PERTB 和 TBM 单晶在不同激发波长下的发射光谱 (上图) 以及在 312 nm 紫外光激发下分别延迟 0 (prompt) 和 0.1 ms (delayed) 时的发射光谱 (下图); (F) HCE、PERTC、PERTB 和 TBM 5 mM 乙腈溶液的紫外吸收光谱, 插入图为 250–400 nm 部分吸收图线的放大图

此外需要特别说明的是, 由于来自这些卤代烃晶体的 RTP 强度太弱, 以至于它们甚至难以被数码相机捕捉到, 在肉眼下更是不可见, 但它们依旧可以被光谱仪检测到。室温磷光的出现应当被归因于由于富含 n 电子的卤素簇聚而增强的 SOC 效应以及随之增强的 ISC 过程。而由于这些卤代烃分子的结构简单, 即使在晶格中也无法充分抑制其自身激烈的运动, 使大量能量经非辐射跃迁被耗散, 从而导致了较弱的发光强度, 使 RTP 难以捕捉。这一点在下文中的冷冻实验中得到了证实: 通过将样品冷却至 77 K 低温为分子提供更加刚硬化的构象, 抑制非辐射跃迁, 从而使磷光的强度和寿命同时得到了大大提高。另外, 在同一激发波长 ($\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$) 下检测它们的 RTP 寿命发现, 与荧光寿命类似, 在不同的发射波长处对应的寿命值也不相同——如 HCE 单晶中, 位于 454、529 和 605 nm 发射波长处对应的磷光寿命值分别为 78.6、58.4 和 30.9 ms (图 2-5), 这不仅用实际的数据证明了 RTP 在这些卤代烃单晶中的存在, 也从另一个侧面说明了多种发光簇聚团簇的共存现象, 在一定程度上证明了 CTE 机理的正确性。

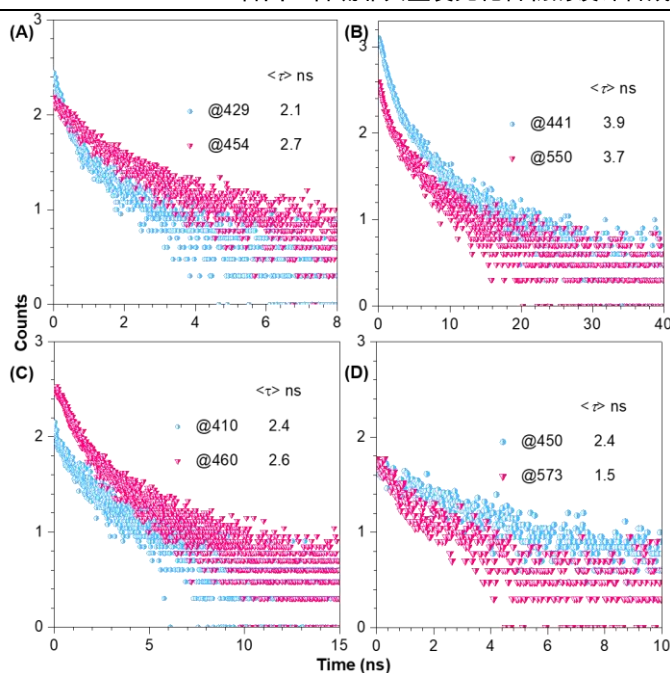


图 2-4 (A) HCE, (B) PERTC, (C) PERTB 和 (D) TBM 在室温下的荧光寿命

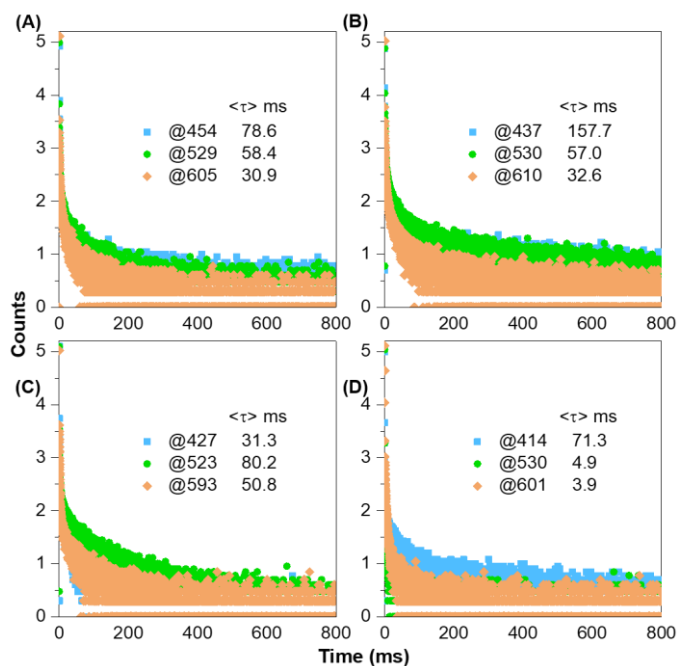


图 2-5 (A) HCE, (B) PERTC, (C) PERTB 和 (D) TBM 在室温下的磷光寿命

然而，由于 HCE 等四种化合物在室温下较弱的发光，因为多种发射种共存而产生的光物理现象相对而言不够明显。因此我们决定利用低温冷冻条件对构象刚硬化的促进作用来增强它们的发光效应，从而放大相应的现象。

2.3.3 低温条件下四种化合物单晶的光物理性质

如前所述，由于这些化合物的结构简单，分子运动剧烈，导致它们即使在单晶这种高度有序的结构状态下，在室温时发光效应也极其微弱，这为进一步的表征研究带来了较大的困难。因此我们需要通过其他手段增强发光以放大相关现象，且着重在这种发光增强状态下对

四种化合物单晶进行表征研究。在这种情况下，基于 CTE 机理，我们决定选择对分子实现进一步构象刚硬化来增强其发光强度。在使用液氮将这四种化合物单晶冷却至 77 K 后，如我们所预测的那样，晶体发出的蓝色或蓝紫色荧光被大大增强，并且在 312 和 365 nm 紫外光激发后均出现了明显可见的长寿命磷光现象（图 2-6 A，图 2-7 A），其中来自 PERTC 的低温余辉甚至达到了 8 s 以上、来自 PERTB 的低温余辉达到了 12 s 以上。这是由低温下分子振转动等非辐射衰减被高度抑制，构象刚硬化大大增强导致的。此外，如图 2-6 D、H 以及图 2-7 D、H 所示，四种晶体的低温荧光中可见部分被大大增强。另外，以 PERTC 为例，对比室温时的荧光发射光谱可见，位于 446 nm 的肩峰在冷却至 77 K 后大大增强而一跃成为了主峰，而在室温下十分明显的位于紫外区的峰却并没有出现如此大的增幅，室温时各个峰的相对强度发生了变化。这说明不同的发射峰对应着晶体中存在的不同发射种，而相同的低温环境对这些具有不同特征发射波长的发射团簇具有不同的促进发光效果，从而可以进一步证实多发射种的共存现象。这些分析结果为我们观察到的低温下荧光增强现象提供了合理的解释。

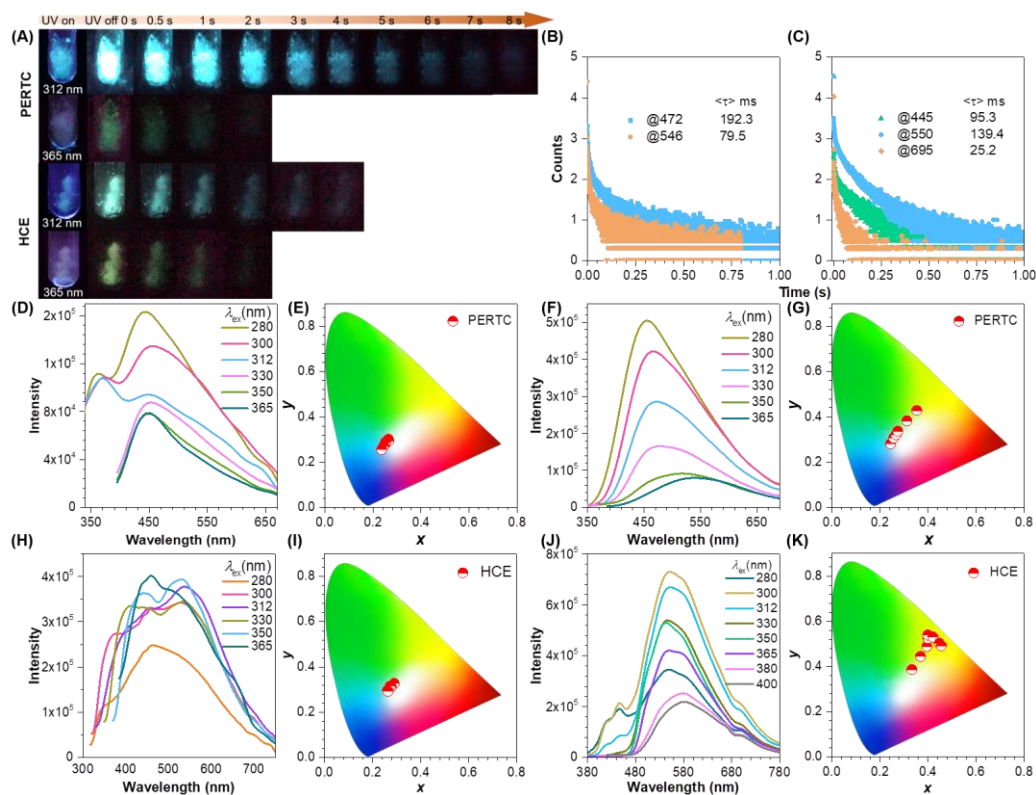


图 2-6 (A) 在 312 和 365 nm 紫外光激发和停止激发后 PERTC 和 HCE 单晶在 77 K 低温下的荧光和磷光照片；(B, C) 在 77 K 时，不同发射波长处 PERTC 和 HCE 的磷光寿命 (τ)；(D-G) 在 77 K 时，不同激发波长下 PERTC 的荧光 ($t_d = 0$) 和延迟 ($t_d = 0.1$ ms) 发射光谱及对应的 CIE 坐标图；(F-K) 在 77 时，不同激发波长下 HCE 的荧光 ($t_d = 0$) 和延迟 ($t_d = 0.1$ ms) 发射光谱及对应的 CIE 坐标图

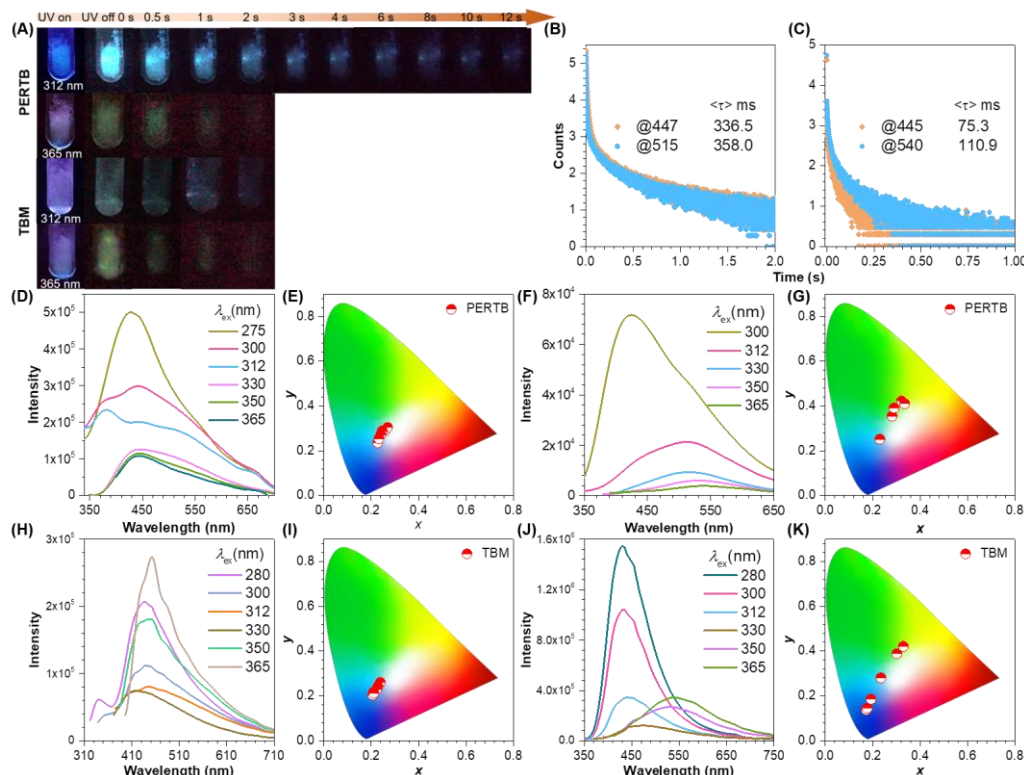


图 2-7 (A) 在 312 和 365 nm 紫外光激发和停止激发后 PERTB 和 TBM 单晶在 77 K 低温下的荧光和磷光照片; (B, C) 在 77 K 时, 不同发射波长处 PERTB 和 TBM 的磷光寿命 (τ); (D-G) 在 77 K 时, 不同激发波长下 PERTB 的荧光 ($t_d = 0$) 和延迟 ($t_d = 0.1$ ms) 发射光谱及对应的 CIE 坐标图; (F-K) 在 77 K 时, 不同激发波长下 TBM 的荧光 ($t_d = 0$) 和延迟 ($t_d = 0.1$ ms) 发射光谱及对应的 CIE 坐标图

为了获得更深入的了解, 我们还对四种晶体在冷冻环境下的延迟发射光谱 ($t_d = 0.1$ ms) 进行了测试 (图 2-6 F、J, 图 2-7 F、J)。发现在冷却至 77 K 后这些化合物的磷光显著增强、寿命显著提升, 这是因为低温有效地限制了分子运动, 提供更加刚硬化的构象抑制非辐射跃迁, 提高了发光效率。根据公式 1-6 可知: 分子运动被限制导致 K_{nr} 降低, 有助于延长磷光寿命。另外令人振奋的是, 在所得到的延迟发射光谱中, 我们观察到了它们随激发波长变化的发光可调性。随着激发波长的不断增加, PERTC 磷光发射峰的位置明显从 455 nm 的蓝光区 ($\lambda_{ex} = 280$ nm) 红移到了 546 nm 的绿光区 ($\lambda_{ex} = 365$ nm); 而 HCE 磷光发射峰的位置尽管位移较小, 却也实现了从绿光区到黄光区的红移现象。直观来看, 如图 2-6、2-7 中四种物质低温荧光和磷光分别对应的色坐标所示, 它们的低温发光均展现出了随激发波长变化的可调性质, 相比起调节范围较窄、可调性较差的荧光, 低温磷光不仅寿命较长, 而且具有覆盖范围极广的可调性 (TBM 甚至可以实现由蓝光到黄绿光范围的调节)。这种激发波长依赖性不仅揭示了不同发射种的共存现象——这也被图 2-6 B、C, 图 2-7 B、C 所示对应的寿命测试所证实 (如图 2-6 B 所示 PERTC 的单晶, 在 77 K 下位于 472 和 546 nm 处的寿命分别为 192.3 和 79.5 ms), 而且因其表现出极强的随激发波长变化的规律性而不仅是杂乱的依赖性, 也为我们展现出了良好的磷光可调性质, 为发光在光学器件以及生物学等领域的智能化应用提供了新的思路^[71,86-88]。

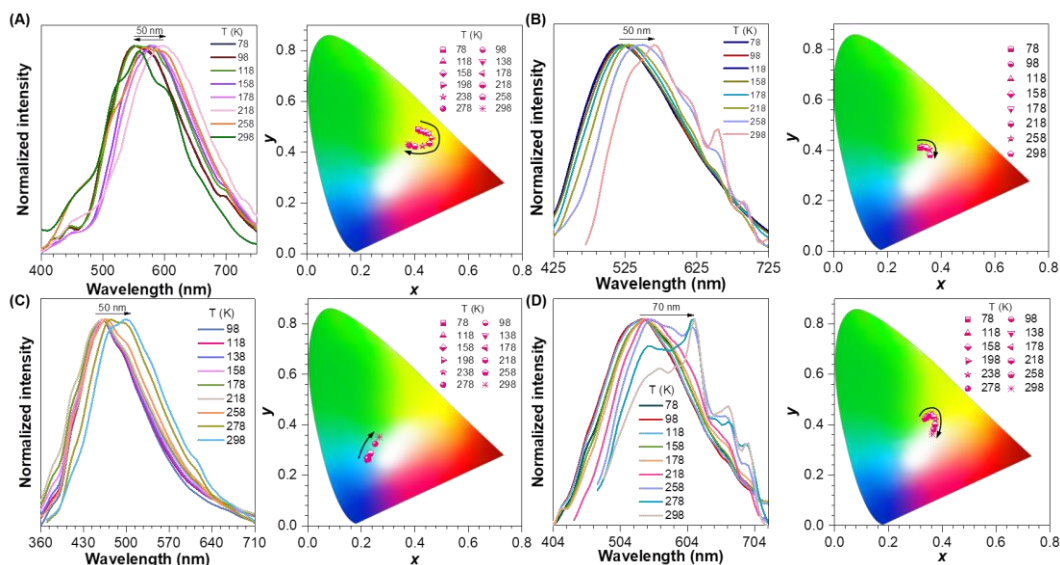


图 2-8 不同温度下 (A) HCE, (B) PERTC, (C) PERTB 和 (D) TBM 的延迟发射光谱 ($t_d = 0.1$ ms) 及对应的 CIE 坐标图

除了低温磷光随激发波长变化的可调节性，我们发现这些卤代烃单晶发射的磷光还具有可随温度变化调节的性质。对于 PERTC、PERTB 和 TBM 三种单晶，其磷光均表现出随温度升高逐渐红移的现象，且红移范围大于 50 nm（图 2-8 B-D）。而对于 HCE 单晶来说，温度升高，其磷光展现出先红移再蓝移的独特特征，所发射的磷光均集中在黄光区（图 2-8 A）。此外，以 330 nm 紫外光激发，在 78 到 218 K 的温度范围内，HCE 单晶在 550 nm 处的磷光强度随温度有着十分良好的线性变化，对应的线性相关系数 R 的绝对值接近于 1（图 2-9），表明 HCE 单晶有被用于温度传感器开发的重要应用前景。此外，218 K 后 HCE 单晶的磷光强度变化偏离线性规律，这一温度对应了怎样的晶体结构或簇聚程度变化，我们将在后续研究中继续跟进。据我们推测，这种随温度变化而可调节的磷光现象应当来源于四种化合物单晶中各种簇聚程度不同卤簇的共存。如前所述，室温时的磷光难以捕捉，是因为即使在单晶中，不管形成的卤簇聚集程度有多强，其提供的构象刚硬化程度均不足以抵抗这些卤代烃分子剧烈的分子运动，导致能量耗散过多，使磷光强度较弱。而在逐渐冷却的过程中，簇聚程度相对较高的卤簇优先获得了足够的构象刚硬化，其对应的特征磷光承担起发射的主要任务；随着温度继续降低，簇聚程度略小的卤簇也先后具有了这种能力，这些卤簇对应的特征磷光（波长较短）也一一被“激活”，使整个晶体对外发射的磷光发生改变。因此表现出了随温度升高磷光逐渐红移的可调节性。

这些含卤化合物单晶所具有的可随激发波长和温度双重调节的磷光现象，不仅使他们拥有了被智能化应用于光电传感、生物成像等领域的前景，更展现出卤代烃单晶发光的特有性质，为研究非典型发光化合物发光起源、卤键在晶体工程领域的应用等方面拓宽了视野、提供了新的思路。

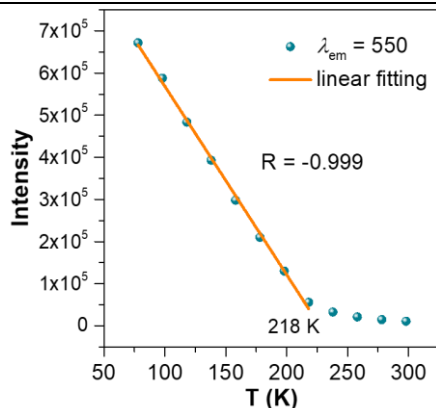


图 2-9 以 330 nm 为激发波长, 550 nm 发射处各温度下 HCE 的磷光强度及线性拟合结果

2.3.4 单晶结构解析

不管 HCE 等四种卤代烃的结构多么简单, 亦或是看上去多么不可能形成共轭团簇作为发光中心, 以上对它们的各种光物理性质表征都已经证明了它们在单晶状态下的发光效应。为了从更加基础的层面——也就是分子以及晶体层面解释这些单晶的发光现象, 我们对四种卤代烃的单晶进行了结构解析。由于在室温 (298 K) 下, 这些分子中仅含有脂肪单链结构, 自身振动转动剧烈, 即使有晶格的约束, 也难以维持足够稳定的构象支持单晶结构解析的过程^[83,89]。因此我们主要对它们在 173 K 下的单晶结构进行了分析。然而尽管如此, PERTC 和 PERTB 由于分子运动仍然太过剧烈、无序性过高, 导致即使在低温下也难以解析出其单晶结构 (图 2-10, 附录表 S2-1)。因此下面主要以 HCE 和 TBM 为例进行分子和单晶结构方面的讨论 (其中 HCE 单晶数据解析自我们培养的单晶, TBM 单晶数据来自文献报道^[83]; 单晶相关参数详见附录表 S2-1)。

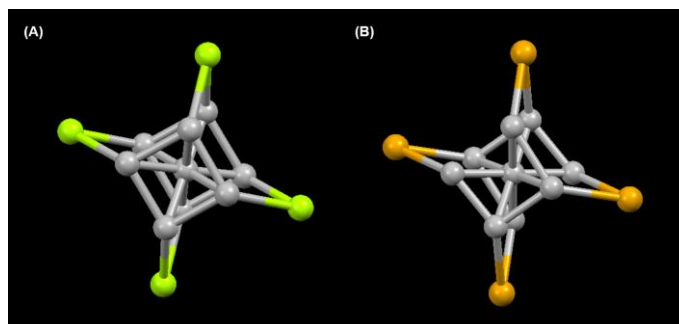


图 2-10 在 173 K 下解析出的 (A) PERTC 和 (B) PERTB 的单晶结构, 其中与中心位置碳原子相连的四个碳原子位置无序 (氢原子被省略)

如图 2-11 所示, 在 HCE 和 TBM 分子周围存在着大量的 C-Cl...Cl-C 和 C-Br...Br-C 相互作用 (卤键), 在分子所形成的堆积结构中 (图 2-11, 2-12), 这些卤键也扮演着桥梁的作用, 将各个分子连接起来, 实现了彼此之间电子的空间共轭 (Through-space Conjugation, TSC)。这些相互作用力一方面可以显著约束分子自身的振动、转动等非辐射跃迁, 减少能量耗散; 另一方面可以促进分子间形成 3D 电子交流网络 (即 TSC), 有利于卤素原子之间簇聚形成发光卤簇, 从而进一步促进物质发光。此外, 大量卤原子的引入促使体系产生了更多的三线态激子, 相对脆弱的它们得益于大量卤键形成的 TSC 而被稳定, 从而使体系的磷光发射极为显著。

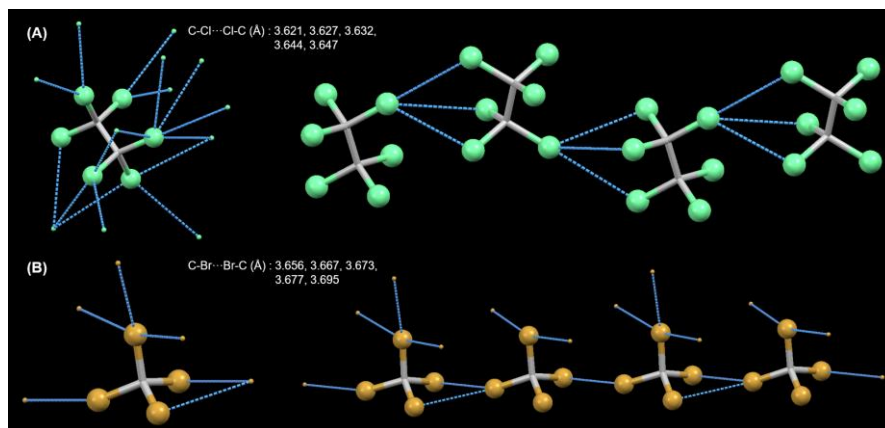


图 2-11 (A) HCE 和 (B) TBM 单晶结构中一个分子周围存在的相互作用力以及分子部分堆积后彼此之间存在的相互作用力形成的空间共轭网络

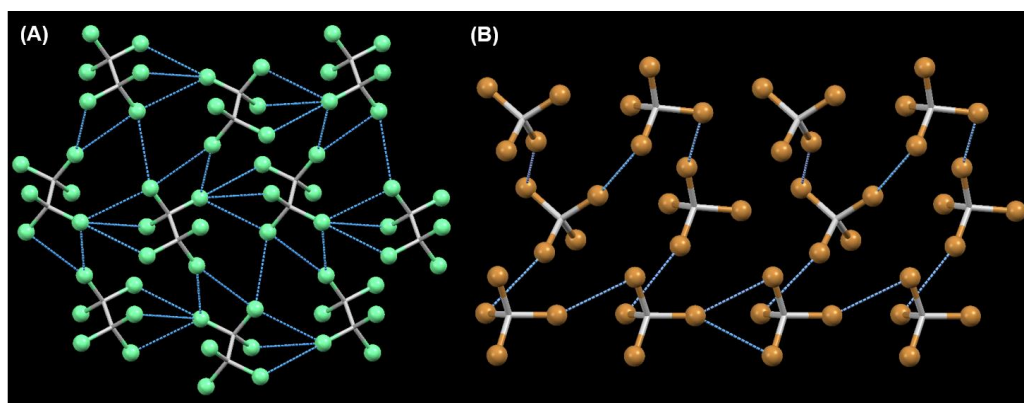


图 2-12 (A) HCE 和 (B) TBM 单晶结构中分子大量堆积后彼此之间存在的相互作用力形成的空间共轭网络

因此，卤键在形成有效的 TSC、促进形成卤簇发光中心等过程中起到了重要作用。形成的各种簇聚程度互不相同的卤簇以及随之产生的构象刚硬化，使得这些卤代烃分子产生了良好的荧光激发波长依赖性；并且由于发光中心由富含 n 电子且重原子效应显著的卤素组成，这些物质产生了 RTP 现象，并且产生了磷光随激发波长和温度的双重可调性。在它们的分子和单晶结构层面，这种独特的发光性质得以被合理解释。

2.3.5 理论计算

对 HCE 以及 TBM 的单晶解析在一定程度上说明了四种卤代烃单晶中分子间的相互作用以及卤键在形成 TSC 过程中的重要性，从而证明了卤簇在发光中的重要作用。但是导致良好可调性的、不同簇聚程度的卤簇的共存还只是停留在假设与猜想层面，仅仅是由物质表现出的光物理性质中推测得出的结论，并没有被直接证实。为了深入理解由这种分子间的电子云重叠而导致的多发射中心共存现象，我们进一步对已解析出单晶结构的 HCE 和 TBM 进行了含时密度泛函 (TD-DFT) 理论计算，以期证明多种发射中心的存在。

如图 2-13 所示，在基态时，HCE 和 TBM 的 HOMO 能级电子云基本都定域在单个分子附近 (TBM 的四聚体除外，其 HOMO 能级中已经产生明显的分子间离域现象，证明 TBM 的电子离域现象十分显著)，而对于它们的 LUMO 能级，两种卤代烃分子的电子云构型均表现出明显的离域状态。它们不仅在 LUMO 能级的单分子结构内部均已出现了明显的离域，电子云遍布整个分子，说明尽管分子内不存在共轭基团，也已经在分子内的区域形成了明

显的电子交流现象——这在 HCE 单分子中表现得极为明显，而且在对应的 HOMO 能级中也已经出现了氯原子之间沿 C-C 键轴方向的电子交流（图 2-13 A）。单分子内较大的空间离域程度为分子间的进一步离域奠定了基础。在随后分析的二聚体、三聚体和四聚体中，电子离域程度更加明显。这使得每一种拥有 TSC 现象的聚集体均可以作为不同的聚集中心彼此共存，进而产生不同的磷光发射，即成为不同的发射种/发射中心。

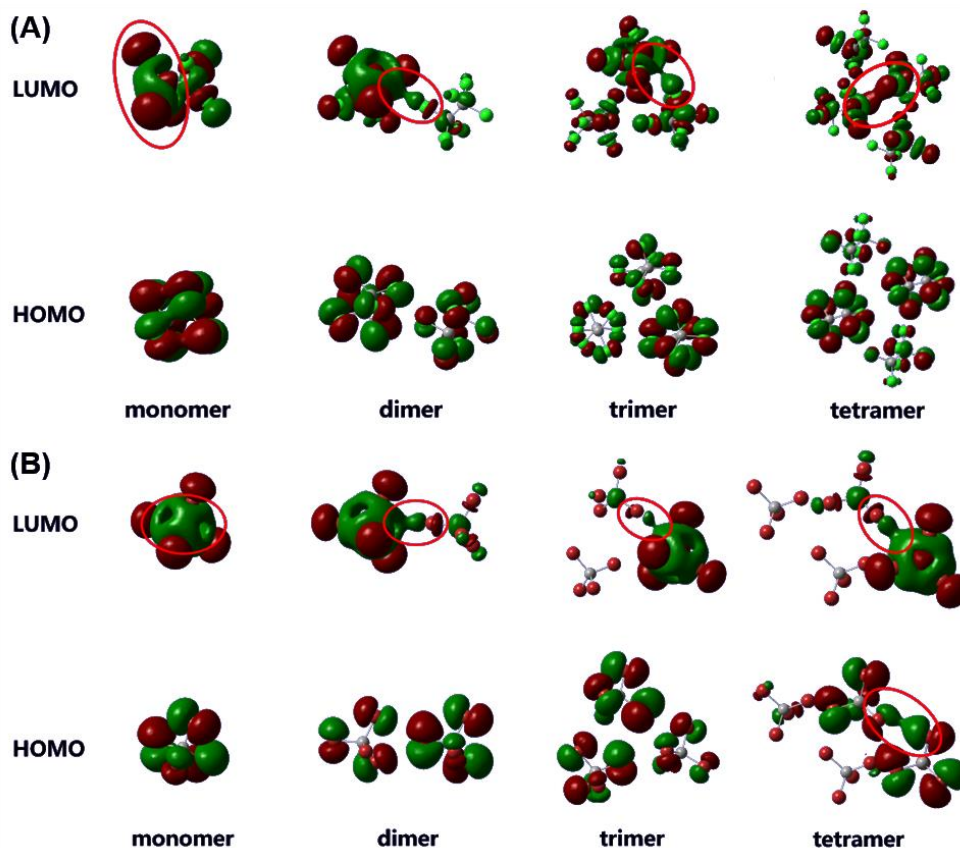


图 2-13 (A) HCE 和 (B) TBM 单分子、二聚体、三聚体和四聚体的 HOMO、LUMO 能级的电子云密度分布图

基于以上对电子云分布情况的分析，我们进一步计算了在不同激发态的电子跃迁组态。结果如图 2-14 和 2-15 所示。磷光的发射需要单线态电子经 ISC 过程转变为三线态电子，但单线态到三线态的转变并不是任意进行的，必须以相应的电子跃迁组态一致作为前提。以 HCE 的二聚体为例，其 S_1 态的电子跃迁组态包括四种： $H-3 \rightarrow L$ 、 $H-1 \rightarrow L$ 、 $H-1 \rightarrow L+1$ 和 $H \rightarrow L$ ，但是并不意味着 S_1 态的电子可以经过这四种组态中的任意一种跃迁至 T_n 态，相应的 T_n 态也必须拥有同样的电子组态才可以发生二者间的 ISC 过程。这样分析下来，在 HCE 的二聚体状态下，从 S_1 态可以跃迁至 T_2 和 T_3 态。由于分子间可以形成任意聚体，且每个聚体均含有多种单线态，因此对应一种化合物可以产生很多种 ISC 通道，而这些通道正是磷光的来源。如此之多的磷光发射可能，对应产生的磷光能量也由于经 ISC 到达的三线态能级不同而互不相同，这为随激发波长和温度双重调节的磷光提供了可能。以上的计算结果证明了多种发射中心（即多种聚体）的存在，也证明了通过构建卤簇发光调节磷光的可行性，为向分子中引入卤键和卤簇进行发光分子设计提供了一种思路。

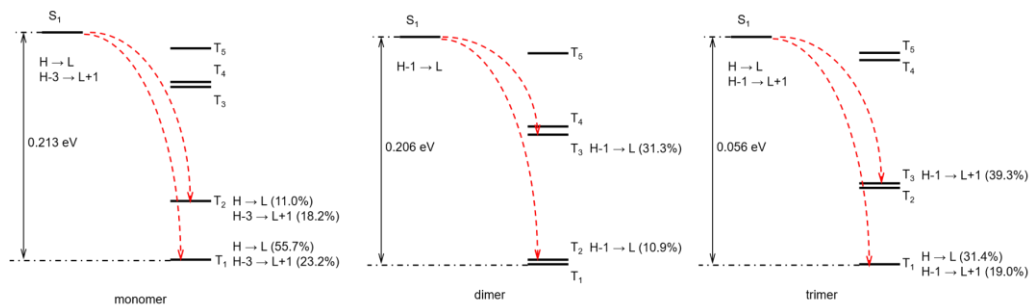


图 2-14 HCE 单分子、二聚体和三聚体单线态和三线态间的系间窜越通道和跃迁组态

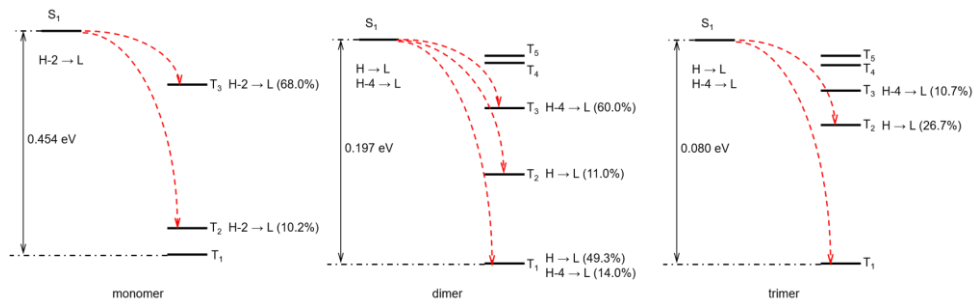


图 2-15 TBM 单分子、二聚体和三聚体单线态和三线态间的系间窜越通道和跃迁组态

2.4 本章小结

本章提出将卤键应用于 TSC 网络的构建，研究卤簇在非典型发光化合物中的作用。我们选取 HCE、PERTC、PERTB 和 TBM 四种具有简单结构且不含其他生色团的卤代烃作为研究对象，发现这些卤代烃的单晶在室温下具有荧光和磷光双发射的能力，证明了卤键在构建 TSC 网络以及卤簇作为发光中心的可行性，同时证明了 CTE 机理的正确性。将卤代烃单晶冷冻至 77 K 低温后，可见光区的荧光被放大而紫外光区的荧光不再居于主导地位，证明了多种发射中心的共存现象。另外由于低温抑制了简单结构卤代烃分子的振转动、大大减少了非辐射跃迁带来的能量损耗，使得低温下的磷光强度和寿命均大大提升。

除此之外，由于发光来源于卤簇，较强的重原子效应和丰富的 n 电子使得本体系统中各种对发光的影响主要体现在磷光层面，我们发现了这些卤代烃晶体磷光随激发波长和温度变化的双重可调性，为设计智能化非典型发光化合物提供了引入卤簇的可行思路。卤键和卤簇在 TSC 方面的重要作用以及磷光的双重可调性均被单晶结构解析和理论计算合理解释，进一步证明了卤簇导致的发光以及引入卤簇以调节非典型发光化合物本征发光的合理思路。

第三章 含硫非典型发光聚合物的设计合成与氧化调控发光

3.1 引言

现如今，有机发光化合物由于其独特的光物理性质，在有机发光二极管（OLED）^[56-61,90,91]，有机激光，化学/生物探针^[49]，光波导^[54,55]，细胞成像^[50]以及药物递送等领域扮演着极其重要的角色。传统有机发光化合物因其具有显著的大共轭结构而具有明显的发光现象，这使得他们在有机发光化合物的领域中居于主导地位。然而最近，研究者们陆续发现了一些来自于缺少显著共轭结构的非典型发光化合物的本征发光^[42,62,93-98,63-66,72-74,92]。这种来自于非典型发光化合物的本征发光在有机电子学等各种领域有着极其广泛的应用前景，因而得到了越来越多的关注。与传统典型发光化合物相比，非典型发光化合物一般只包含各种彼此孤立的生色团，如富电子的杂原子（N, O, P）^[33,34,67,69,99-102]，羟基，氨基，羰基，氰基^[19]，羧基^[63]，酰胺^[62,94]，酸酐^[64,66,98]以及碳碳双键^[103]等。由于打破了必须含有显著大共轭结构的限制，非典型发光化合物具有生物相容性好、亲水性、环境友好性以及容易制备等优点^[62-65]。此外值得一提的是，非典型发光聚合物还具有链段灵活和结构可调等优势^[104,105]。除被研究最多的树状和超支化的聚酰胺胺（PAMAM）^[33,34,67,99,100]之外，从天然化合物、生物大分子、合成高分子乃至超分子发光化合物等其他的寡聚物和高分子也陆续被报道出来^[41,69,74]。

然而，尽管越来越多的非典型发光化合物被报道出来，大多数体系都是被偶然发现的^[63,74]。因此研究者们对非典型发光化合物的发光机理仍然缺少全面理解，更不必说设计出理想的非典型发光材料。尽管人们曾试图用不同的假设来解释其发光机理，但是发光的一般性机制还是未曾明晰。例如，最早氧化被认为是含有脂肪叔胺基团的聚合物的发光原因^[92,93]。但是之后研究者在 PAMAM^[34]和 PEI^[63]的聚集体中也观察到了明亮的发光，而这两种化合物没有被氧化。在 2013 年，基于对大米、纤维素和淀粉发光的研究，我们课题组将非典型发光化合物的本征发光归因为由富电子基团聚集而产生的电子云重叠（离域）以及构象刚硬化^[65]，这就是我们之后提出的簇聚诱导发光（CTE）机理^[19]。CTE 机理得到了大量对非典型发光化合物研究的支持，不仅包括聚丙烯腈（PAN）^[19]、聚氨酯（PU）^[44]和海藻酸钠（SA）^[41]等非典型发光聚合物，还有各种非芳香性氨基酸^[95]等非典型发光小分子。此外，除了我们课题组研究的体系，CTE 机理也可以合理地解释其他的非典型发光化合物体系^[33,63,106,107]。

根据 CTE 机理，彼此孤立且带有 π 电子和/或 n 电子的生色团的簇聚体是发光的关键因素。因此，为了设计一种全新的非典型发光化合物，引入这些生色团是必须的。相比于氧原子，硫原子更加富电子，其原子半径更大、电子云更广且氧化路径更多，因此硫原子是一种理想的生色团。然而，目前对含有含硫基团的非典型发光化合物研究较少，更不用说对这种发光化合物的后修饰改性了。因此以 CTE 机理为指导，我们希望设计并合成一种含硫发光化合物，并对其进行改性修饰，不仅可以验证 CTE 机理对设计合成非典型发光化合物的指导意义，还可以丰富非典型发光领域的研究。如图 3-1 所示，我们通过迈克尔加成聚合反应合成了一种聚硫醚（P1）。之后如图 3-2 所示，我们将 P1 选择性氧化成聚亚砷（P2）和聚砷（P3）。对这三种聚合物的光物理性质研究发现，通过氧化可以得到更高效更强的发光。另

外，通过对 **P1** 不同程度的氧化，我们可以在紫外到可见光区内有选择性地调节含硫聚合物的发射峰值 (E_m)，这为调节非典型发光化合物的发光提供了一种有效方法。

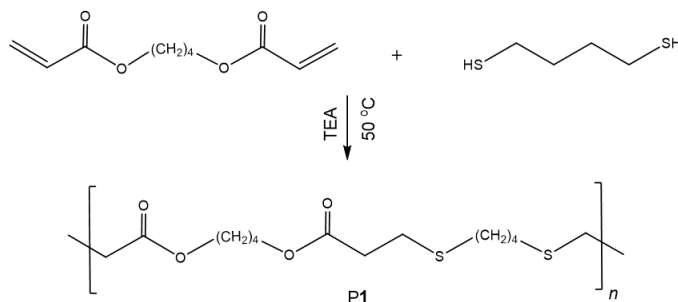


图 3-1 聚硫醚 **P1** 的合成路线

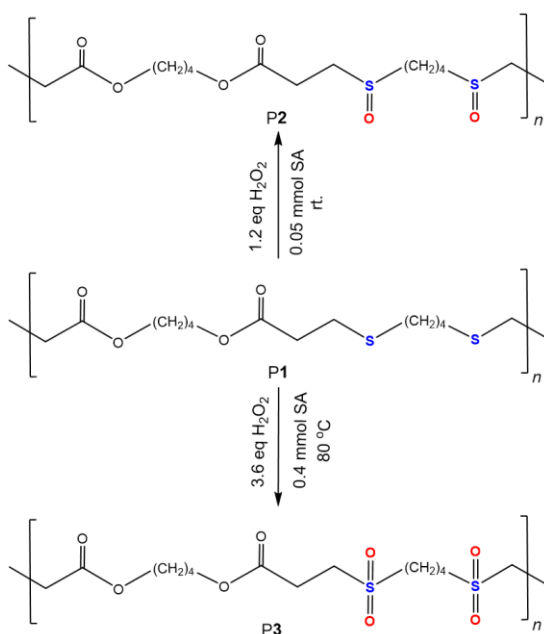


图 3-2 聚亚砷 **P2** 和聚砷 **P3** 的合成路线

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与溶剂

1,4-丁二硫醇 (BDT) 购自 Sigma-Aldrich 有限公司。1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (BDDA)、超干燥 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 和 $CDCl_3$ 购于百灵威化学有限公司 (J&K)。三乙胺 (TEA) 由 TCI 有限公司提供。巯基乙酸乙酯 (ETG) 购自上海麦克林生物化学有限公司。氨基磺酸 (SA) 购于阿达玛斯试剂有限公司。无水乙醚、乙醇、30%过氧化氢 (H_2O_2) 溶液和苦味酸 (PA) 从国药集团化学试剂有限公司 (中国) 购买。PA 在使用之前在乙醇中重结晶提纯。其他试剂在使用之前未经进一步提纯。

3.2.2 测试与仪器

核磁共振 (NMR) 使用 Bruker 公司生产的 AVANCE III-500 NMR 核磁共振波谱仪测试：以 $CDCl_3$ 为溶剂，四甲基硅烷 (TMS) 为内标物，室温下测试：氢谱共振频率为 500 MHz，

碳谱共振频率为 126 MHz。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 使用 Perkin Elmer 100 FTIR 光谱仪测定。紫外吸收光谱使用 Lambda 35 UV/Vis 光谱仪 (Perkin Elmer, USA) 测定。发射光谱使用 Perkin-Elmer LS-55 荧光光谱仪测得。寿命 (τ) 由 QM/TM/IM 稳态-荧光/磷光光谱仪 (ns 级, PTI, USA) 和 Edinburgh FLS980 光谱仪 (μ s 级) 测定得到, 而量子效率 (Φ) 则由配备有 SPEKTRON-R98 积分球 ($\phi = 80$ mm) 的此仪器测定。聚合物的分子量 (M_w 和 M_n) 和多分散性指数 ($PDI = M_w/M_n$) 在恒温 30 °C、在 DMF 中使用由标准聚乙二醇校正的 HLC-8320GPC 仪器估计得到。所有照片均由 Sony α 7s 数码相机拍摄。不同浓度的 P1/DMF 溶液在作图前置于核磁管中。

3.2.3 合成过程

(1) 聚硫醚 (P1) 的合成过程

目标产物 P1 通过迈克尔加成聚合反应合成。在反应管中将 0.24 mL BDT 溶于 1 mL DMF, 之后加入 0.56 mL TEA, 加入磁力搅拌子。然后将 0.42 mL BDDA 溶于 1 mL DMF, 在磁力搅拌子搅拌下逐滴滴加进反应管中。反应体系经过三次冷冻-抽真空-解冻过程除去空气和水分。在真空下, 反应管密封并置于 50 °C 油浴中。反应 12 小时后向体系中加入 0.44 mL ETG 搅拌 12 小时进行封端。将其冷却至室温后, 在剧烈搅拌下向无水乙醚中逐滴滴加反应溶液将产物沉淀出, 过滤收集沉淀。将沉淀溶于少量 DMF 中。之后再次使用无水乙醚将产物沉淀。这种复溶-沉淀过程重复三次得到最终纯化的产物。过滤并在 40 °C 下真空烘干过夜, 得到呈白色粉末状的最最终产物。产率 89.1%。 M_w : 5100; M_w/M_n : 1.48。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 4.20 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.13 (s, 15H), 2.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 15H), 2.66 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.61 (t, $J = 7.4$ Hz, 15H), 2.55 (s, 15H), 1.94–1.71 (m, 19H), 1.71–1.64 (m, 15H), 1.61 (s, 8H), 1.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H)。

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 171.94, 64.22, 64.14, 61.46, 34.80, 34.26, 33.69, 31.66, 28.47, 27.53, 26.95, 25.26, 14.17。

(2) 聚亚砷 (P2) 的合成过程

P2 可以通过一步简单的氧化反应得到。在反应管中, 将 160 mg P1 和 4.9 mg SA 溶解于 4.5 mL DMF, 之后在磁力搅拌子搅拌的同时加入 1.2 当量的过氧化氢 (30% 溶液)。在室温下搅拌 50 min 后, 在剧烈搅拌下向无水乙醚中逐滴滴加反应溶液, 将产物沉淀出来, 过滤收集沉淀。将沉淀后的产物溶于少量 DMF 中, 之后再次使用无水乙醚将产物沉淀。这种复溶-沉淀过程重复三次得到最终纯化的产物。过滤并在 40 °C 下真空烘干过夜, 得到呈白色粉末状的最最终产物。产率 85.6%。 M_w : 5300; M_w/M_n : 1.55。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.13 (s, 15H), 2.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.78 (s, 14H), 2.61 (t, $J = 7.3$ Hz, 17H), 2.55 (s, 14H), 1.72 (s, 18H), 1.69 (s, 17H), 1.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H)。

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 171.94, 77.28, 77.03, 76.78, 64.15, 34.81, 31.65, 28.48, 26.94, 25.26。

(3) 聚砷 (P3) 的合成过程

P3 可以通过和 P2 类似的方法获得, 但是氧化剂等的用量、反应时间和反应温度不同。在反应管中, 将 160 mg P1 和 38.8 mg SA 溶解于 4.5 mL DMF, 之后在磁力搅拌子搅拌同时加入 3.6 当量的过氧化氢 (30% 溶液)。在 80 °C 搅拌 2 小时后, 在剧烈搅拌下向无水乙醚中逐滴滴加反应溶液, 将产物沉淀出来, 过滤收集沉淀。将沉淀后的产物溶于少量 DMF 中, 之后再次使用无水乙醚将产物沉淀。这种复溶-沉淀过程重复三次得到最终纯化的产物。过

滤并在 40℃ 下真空烘干过夜, 得到呈白色粉末状最终产物。产率 95.7%。 M_w : 5600; M_w/M_n : 2.10。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.27 (s, 1H), 4.16 (s, 2H), 2.89–2.83 (m, 3H), 2.85–2.77 (m, 2H), 2.03–1.97 (m, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 171.30, 77.30, 77.05, 76.79, 64.67, 27.06, 25.17, 22.18, 21.84.

3.3 结果与讨论

3.3.1 聚合物合成与表征

目标聚合物 **P1** 可通过 BDT 和 BDDA 在 TEA 催化下的迈克尔加成聚合反应得到, 之后使用 ETG 进行封端 (图 3-1)。**P1** 的氧化产物 **P2** 和 **P3** 可以通过以过氧化氢为氧化剂、SA 为催化剂的可控氧化反应得到 (图 3-2)。氧化程度通过过氧化氢和 SA 的用量、温度和反应时间来控制^[108,109]。在 DMF 相中对 **P1**, **P2** 和 **P3** 进行 GPC 测试, 由图 3-3 可得, 经过氧化后峰形没有明显变化, 这证明在氧化过程中聚合物骨架完整且未发生显著的链断裂。此外, 峰位移显示了不同氧化程度下聚合物分子量的增加。三种聚合物的平均分子量和多分散度 (M_w/PDI) 分别为 5100/1.48, 5300/1.55 和 5600/2.10。它们的聚合度约为 15, 证明他们某种程度上具有寡聚物的特征。

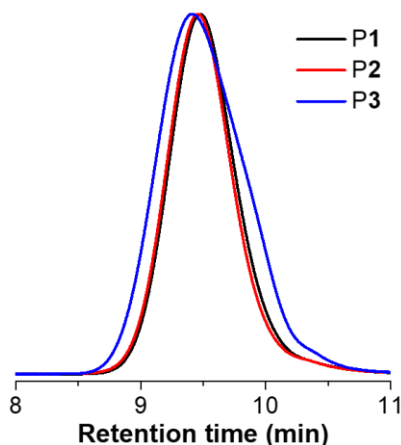


图 3-3 **P1**、**P2** 和 **P3** 的 GPC 色谱图

对三种聚合物的谱学分析均表明我们成功合成了拥有预期结构的产物。为了对三种聚合物的结构进行区别, 我们对它们进行了红外以及核磁共振氢谱和碳谱表征。图 3-4 是三种聚合物的红外光谱, 展示了各官能团的伸缩振动。在 1730 cm^{-1} 可以观察到最为显著的羰基伸缩振动峰, 同样在 1179 cm^{-1} 处也可以观察到 C-O-C 的伸缩振动峰。与此同时, 在经过氧化后的 **P2** 和 **P3** 谱图中, 1054 cm^{-1} 处属于 S=O 的峰位清晰可见。另外, 在 **P3** 的光谱中也观察到了位于 1404 cm^{-1} 处明显的 O=S=O 峰位, 这一峰位也只在 **P3** 的光谱中出现。以上对三种聚合物中峰位置的分析证明了可控氧化过程的成功。

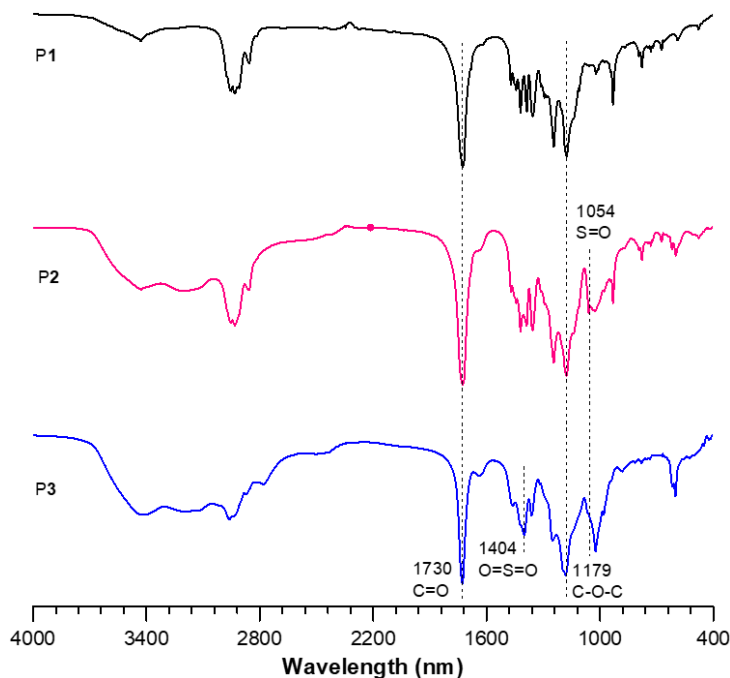


图 3-4 P1、P2 和 P3 的红外光谱图

另外, 为了确保成功得到了目标产物, 我们对三种聚合物和两种单体进行了核磁共振分析。如图 3-5 A 所示, 在 **P1** 的核磁共振氢谱中, 在化学位移 5.83, 6.11 和 6.38 ppm 处没有任何特征峰, 而这三个特征峰均属于 BDDA 中的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团, 这说明在聚合反应过程中 BDDA 被消耗完全或在提纯过程中充分除去。1.29 ppm 处硫醇的特征峰在 **P1** 的 NMR 氢谱中仍然存在, 但是其高度和面积已经大幅降低, 证明在 **P1** 中有少量硫醇端基存在 (未被封端)。同时, 经过聚合后, 属于靠近硫醚 ($-\text{S}-$) 基团的亚甲基上的氢在 2.61 和 2.78 ppm 处被观察到。所有其他的峰均可以被合理地匹配到各个氢上, 也没有无法归位的峰出现, 证明了丙烯酰胺基团和硫醇基团之间发生了成功的加成聚合反应。经过氧化过程后, 我们可以观察到属于硫原子附近质子 (2, 3, 4 和 6) 向低场轻微的化学位移, 这是由氧原子的引入以及 $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的去屏蔽效应导致的。

图 3-5 B 展示了对单体和聚合物的核磁共振碳谱分析。在 BDDA 谱图中位于 128.54 和 130.89 ppm 的属于 $\text{C}=\text{C}$ 的峰, 在 **P1** 的谱图中已经消失不见, 证明 BDDA 已经被完全消耗。而在 **P1** 谱图中出现了新的位于 27.53 和 37.26 ppm 的峰, 它们属于图中的亚甲基 3 和 4。与氢谱类似, 与硫原子相连的碳原子 (1 和 3) 对应的峰随着氧化程度的增加向低场方向发生了显著位移, 这应当被归因于随氧化反应而逐渐增加的含硫集团的去屏蔽效应。这些分析结果与上述数据高度一致, 再一次证明我们成功合成了 **P1**, 并且成功对 **P1** 进行了可控的不同程度的氧化反应。

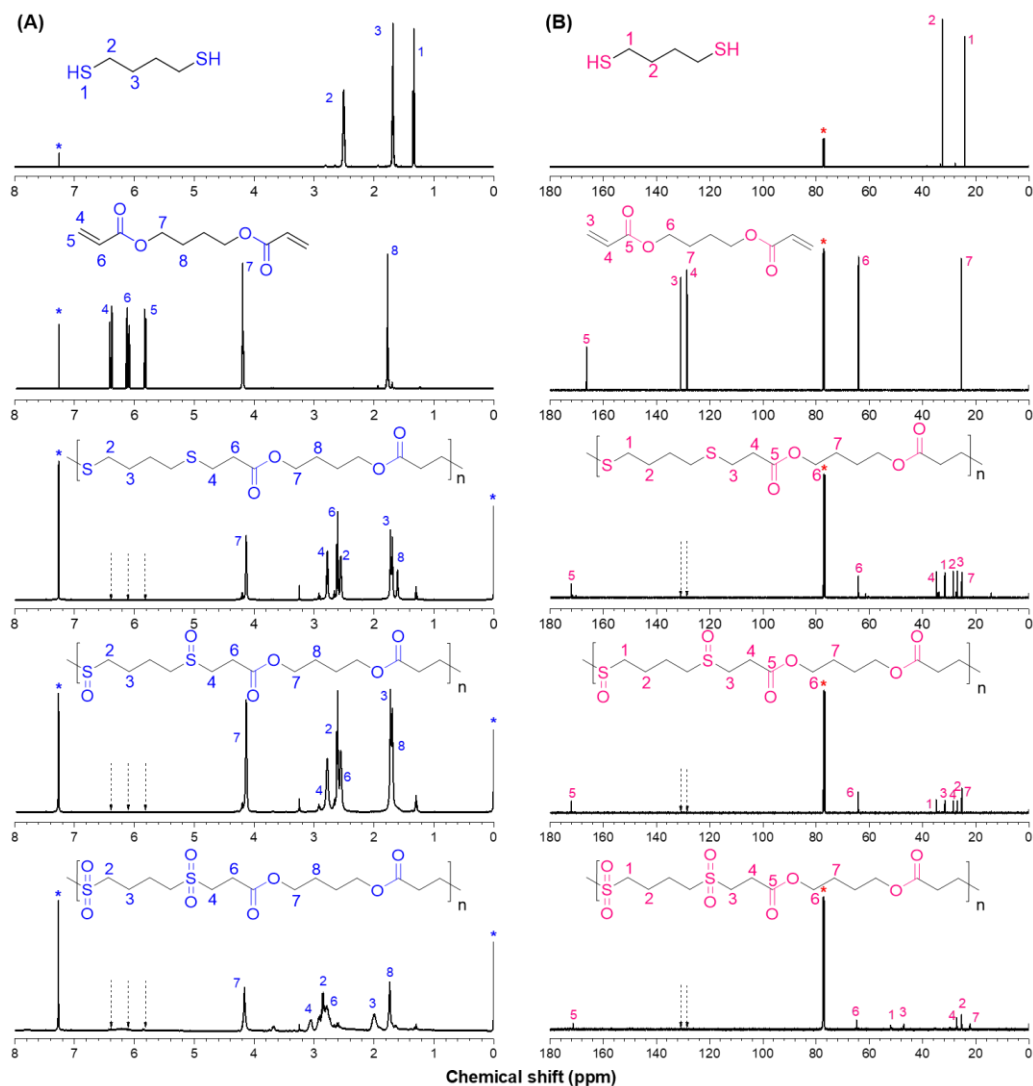


图 3-5 各单体和聚合物的 (A) 核磁共振氢谱和 (B) 碳谱。溶剂峰使用星号标出。

3.3.2 P1 溶液的光物理性质

根据 CTE 机理^[19,62], 尽管缺少显著的共轭结构, 且非典型生色团 (酯基-COO-和硫醚键-S-) 彼此孤立分离, 但是当生色团聚集的时候, 在紫外灯激发下 P1 是应当发光的。为了验证我们的假设, 我们首先对 P1 的溶液发光进行了研究。如图 3-6 A 所示, 当浓度低于 2 mg/mL 时, P1/DMF 溶液几乎不发光。这是由于在稀溶液中生色团彼此离散孤立, 形成聚集体的机会较少导致的; 而且即使有簇聚团的形成, 在稀溶液中的分子自身运动也十分活跃, 导致能量的非辐射耗散, 从而没有光致发光出现。随着浓度逐渐增加, 当浓度达到 5 mg/mL 时, 我们可以观察到微弱但是确实可见的蓝色荧光; 而当浓度高达 100 mg/mL 时则可以观察到明亮的发光现象。这种明显增强的发光应当被归因于在高浓度溶液中高分子链坍塌而使得生色团彼此之间距离缩短, 从而促使酯基和硫原子形成簇聚团。尽管 0.1 mg/mL P1/DMF 溶液量子效率 (Φ) 值几乎为 0, 当浓度增加到 100 mg/mL 时, Φ 值显著增加到 3.9%。 Φ 值的增加得到了图 3-6 B 中发射光谱的证明: 随着浓度增加, 发光强度也逐渐增强, 其峰值位于 435 nm 且有两个位于 454 和 483 nm 的肩峰 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)。这种浓度增强发光现象应当是由于酯基和硫原子的簇聚以及随之产生的构象刚硬化导致的。

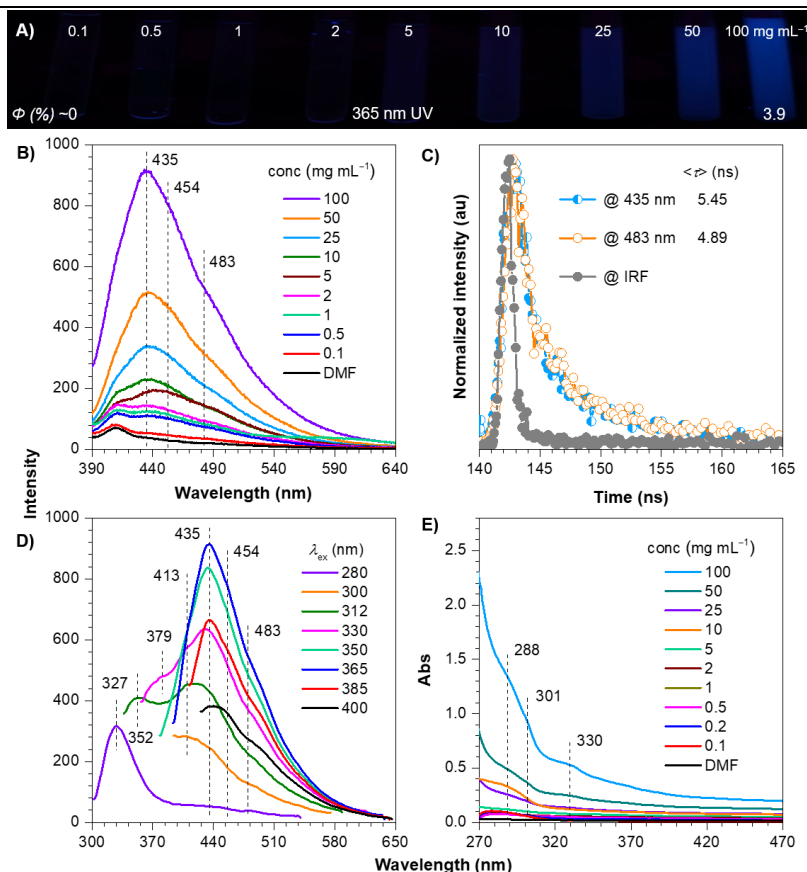


图 3-6 在 365 nm 紫外光激发下不同浓度 P1/DMF 溶液的 (A) 发光照片 (置于核磁管中) 和 (B) 发射光谱。(C) 100 mg/mL P1/DMF 溶液在发射光为 435 和 483 nm 时的荧光寿命 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)。(D) 100 mg/mL P1/DMF 溶液在不同激发波长下的发射光谱。(E) 不同浓度 P1/DMF 溶液的吸收光谱。

此外, 我们还对 100 mg/mL P1/DMF 溶液进行了时间分辨光谱测试: 以 365 nm 为激发波长, 在 435 和 483 nm 的发射波长处的荧光寿命 ($\langle \tau \rangle$) 分别为 5.45 和 4.89 ns (图 3-6 C), 说明了多种发射种的存在。图 3-6 D 展示了不同 λ_{ex} 下溶液的发射光谱, 它们分别有不同的发射峰值, 同样也可以证明不同发射中心的存在。随着 λ_{ex} 值的增加, 发射峰值呈现出显著的红移趋势。

为了获取更多信息, 我们又对不同浓度的溶液进行了紫外-可见吸收光谱测试 (图 3-6 E)。从中我们可以发现, 当浓度低于 5 mg/mL 时几乎没有吸收, 而当浓度增加到 10 mg/mL 时出现了位于 288 和 301 nm 的两个吸收肩峰。随浓度继续增加, 吸收显著增强, 并且出现了位于 330 nm 处的另一个肩峰。高浓度溶液的吸收范围广泛, 不只是长波紫外线区域, 甚至一直到可见光区都有明显吸收, 这也解释了为什么高浓度 P1/DMF 溶液即使在 365 nm 这种长波紫外光激发下也有发光现象。另外, 将 P1 分别溶于不同溶剂 (DMF, 氯仿和 THF) 中配制成 10 mg/mL 溶液, 其发射光谱展现出了轻微不同 (图 3-7), 这说明在不同的溶剂中即使是同一种物质, 所形成的簇聚生色团也不尽相同。

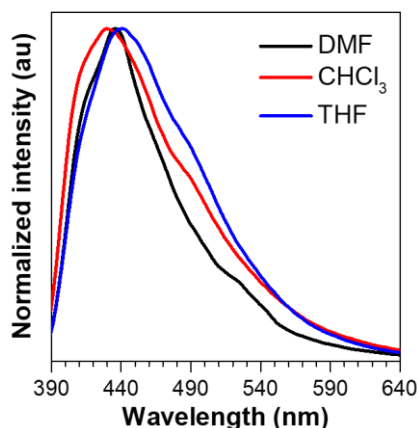


图 3-7 在 365 nm 紫外光激发下 P1 溶于 DMF、氯仿和 THF (10 mg/mL) 中的发射光谱

3.3.3 P1 固体粉末的光物理性质

以上结果表明 P1 的发光可以通过生色团的簇聚和构象刚硬化加强。与溶液状态相比，固体粉末状态聚集程度更大且具有更加刚硬化的构象，P1 的固体粉末也应当具有发光性质。事实也确实如此，如图 3-8 A 所示，P1 固体在 365 nm 紫外光激发下展现出了明亮的蓝色荧光，其量子效率比浓溶液状态高得多，达到了 4.5%。将其使用液氮冷冻至 77 K 温度后，P1 固体展现出了更加明亮的发光。不仅如此，由于 77 K 下进一步刚硬化的构象和随之被抑制的非辐射衰减^[110]，停止紫外光激发后，我们还观察到了明显的长寿命绿色磷光。同时，由于在富 n 电子的簇聚团中自旋轨道耦合 (SOC) 增强，从而促进了系间窜越 (ISC) 过程，进而导致了磷光的产生。如图 3-8 B 所示，在不同激发波长下，P1 固体的发射峰值从紫外区 (324 nm) 一直变化到可见光区 (409, 421, 447, 485 nm)。这种激发波长依赖的发光现象与此前在浓溶液中观察到的现象高度一致，进一步证明了所形成簇聚团的多样性 (多种发射种的存在)。这一点在寿命测试中也得到了证实 (图 3-8 C)：在 440 和 484 nm 的发射波长下，固体荧光寿命分别为 3.93 和 8.30 ns ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$, 室温)。

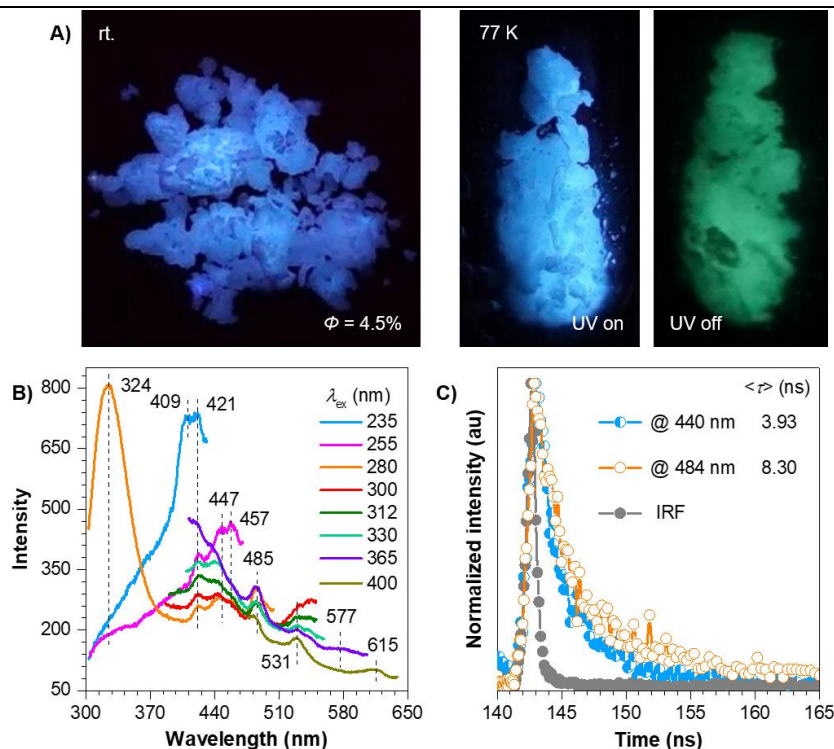


图 3-8 (A) 室温或 77 K 时, 在 365 nm 紫外光激发下和停止激发后的 P1 固体发光照片。(B) 不同激发波长下 P1 固体的发射光谱。(C) P1 固体在发射光为 440 和 484 nm 时的荧光寿命 ($\lambda_{ex} = 365$ nm)。

3.3.4 通过可控氧化反应调节发光

对于发光化合物来说, 发光调节是非常重要的。对于本体系的 P1 来说, 酯键和硫原子彼此簇聚形成簇聚团导致发光, 而其中硫醚键的出现为调节发光提供了可能的操作位点。

通过控制氧化程度, 硫原子 (-S-) 可以被选择性地氧化成为亚砷 (S=O) 和砷 (O=S=O) [108], 因此生色团乃至簇聚团的共轭程度得到了提升。此外, 从硫醚到亚砷再到砷的氧化也可以进一步加强分子内和分子间的相互作用, 从而对发光产生增益效果。我们通过控制氧化剂、催化剂的量和反应温度、时间等参数, 成功地将 P1 (聚硫醚) 选择性地氧化成为 P2 (聚亚砷) 和 P3 (聚砷)。如图 3-9 所示, 在相同的环境条件下, 从 P1 到 P2 再到 P3 的发光增强现象只需肉眼便可清晰可辨, 对应的量子效率分别为 4.5%, 7.0% 和 12.8%。

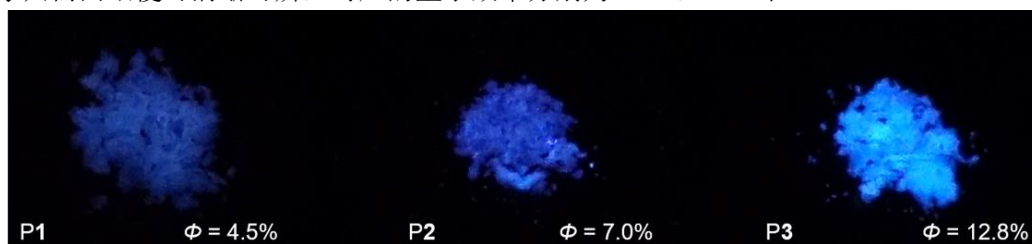


图 3-9 室温时在 365 nm 紫外光激发下 P1, P2 和 P3 固体的照片

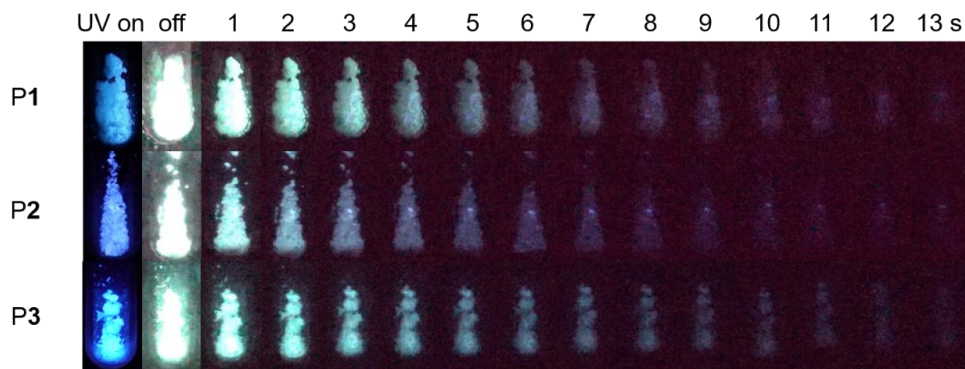


图 3-10 77 K 时在 365 nm 紫外光激发下及停止紫外激发后逐秒拍摄的 P1, P2 和 P3 固体的照片

与此同时,与 P1 类似, P2 和 P3 的固体在 77 K 下同样有着长寿命绿色磷光现象,其寿命甚至可以达到超过 13 秒(图 3-10 和图 3-11 A)。同样的, P2 和 P3 固体的磷光也应当被归因于 SOC 的增强和随即对 ISC 过程的促进,以及在 77 K 低温条件下非辐射衰减的高度抑制作用。如同在 P1 中观察到的,在 P2 和 P3 中我们也观察到了激发波长依赖性(图 3-11 B, C)以及在不同发射光对应的不同寿命值(图 3-11 D, E)。这些结果一方面证实了非典型发光化合物的一般发光性质即由于簇聚程度和参与基团不同而导致多种发射种的形成,另一方面也说明氧化可能是含硫非典型发光化合物体系中一种调节发光的有效方法。但是值得一提的是,根据以上的研究结果,氧化对于含硫体系的发光来说只可以起到增强作用,而并非是发光材料不可缺少的要素。此外我们还发现,从 P1 到 P3,所有激发波长下最强的发光峰从紫外区(324 nm, P1)逐渐红移到可见光区(406 nm, P2; 439, P3)。这说明随着硫原子被氧化成亚砷和进一步的砷,带有更大更有效共轭结构的簇聚团数目增加了,从而导致了各激发波长下最强发射峰的红移。图 3-11 F 所示的吸收光谱佐证了这一结论:长波区域的吸收随着氧化程度的增加而增强,从而导致最强发射峰的随氧化程度增加的红移现象。因此根据以上分析,对硫原子不同程度的氧化可以被用于调节非典型发光化合物的光致发光性质。

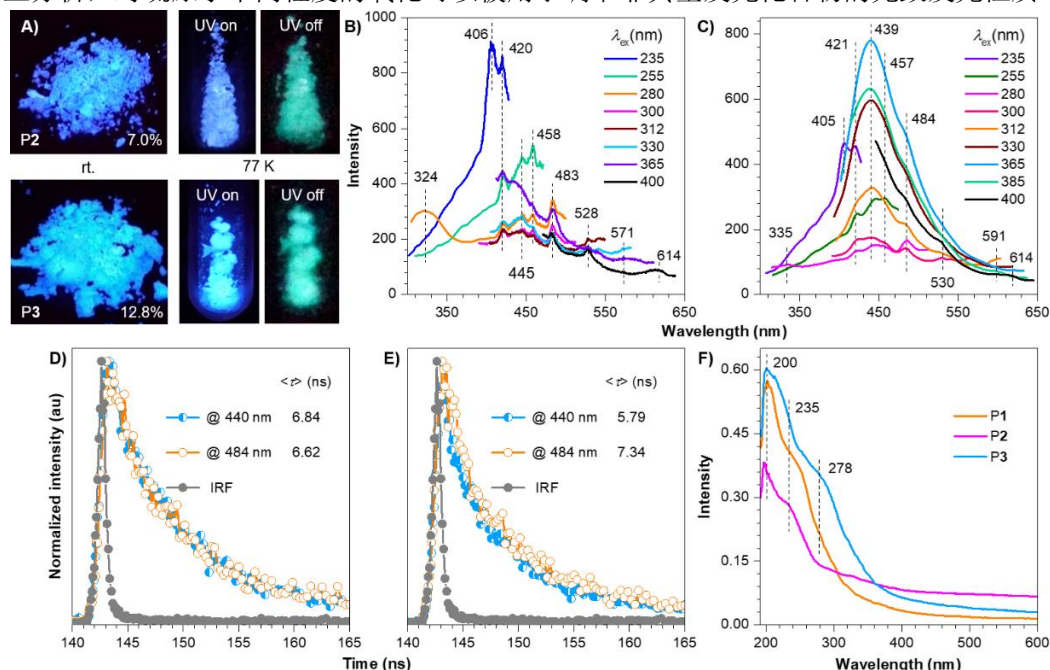


图 3-11 (A) 室温或 77 K 时在 365 nm 紫外光激发和停止激发后的 P2 和 P3 固体照片。(B, D) P2 和 (C, E) P3 固体在不同激发波长下的发射光谱和不同发射光下的寿命测试($\lambda_{ex} = 365$ nm)。(F) P1, P2 和 P3 固体的吸收光谱。 Φ 值在图 (A) 中给出

为了进一步比较这三种聚合物的发光，我们配制并研究了它们 31 mM（约对应 P1 的 10 mg/mL）浓度下的溶液发光现象^[111]。如图 3-12 A 所示，在 365 nm 紫外光激发下，P3/DMF 溶液的发光是最亮的，其 Φ 值为 3.4%，而 P2/DMF 和 P1/DMF 溶液的发光相比则较弱， Φ 值分别为 2.2% 和 1.6%。P3 不论在固体还是溶液状态下，发光均为三者中最强，这是由于砷基的共轭程度比亚砷基以及硫醚键都更加拓展，且有着更强的分子内和分子间作用，使得构象刚硬化程度增加、非辐射跃迁减少。对于 P1/DMF 和 P2/DMF 溶液来说，紫外波段的发射占据主导地位而可见光区发光则远远低于紫外波段。而一旦它们被氧化为 P3，溶液在可见光区的发射就得以显著增强并且变为最主要的发射。由于多发射种的形成，三种溶液的发射光谱中也发现了明显的激发波长依赖性（图 3-12 B-D，图 3-13）。

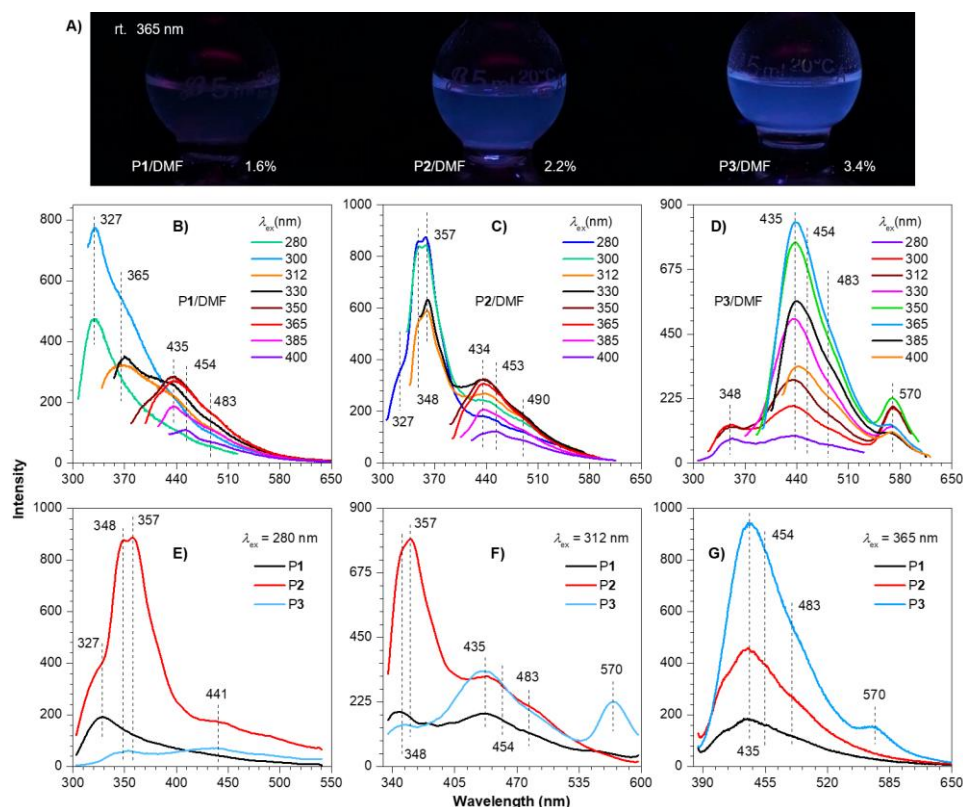


图 3-12 P1/DMF，P2/DMF 和 P3/DMF 溶液（均为 31 mM）(A) 在 365 nm 紫外光激发下的照片和 (B-D) 不同激发波长下的发射光谱。激发波长为 (E) 280，(F) 312 和 (G) 365 nm 时 P1/DMF，P2/DMF 和 P3/DMF 溶液（31 mM）的发射光谱

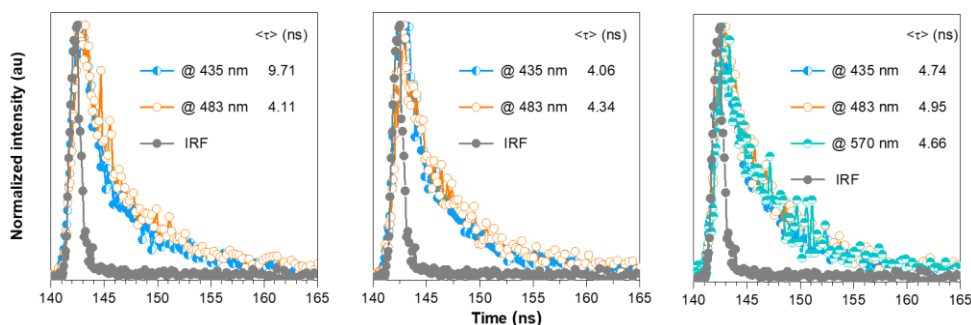


图 3-13 不同发射波长下 31 mM P1/DMF，P2/DMF 和 P3/DMF 溶液寿命 ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm)

如图 3-12 E-G 所示,在相同条件下对三种溶液发光进行比较,我们得到了如下结论:(1)从 **P1** 到 **P2** 不完全的氧化反应(从聚硫醚到聚亚砷)可以显著增强紫外波段的发光($\lambda_{\text{ex}} = 280$ 和 312 nm);(2)从 **P1** 到 **P3** 完全的氧化反应(从聚硫醚到聚砷)可以大幅增强可见波段的发光并且使其居于主导地位。在这一体系中,通过不同程度的氧化反应,形成了带有不同亚基的新的簇聚生色团和不同的空间电子交流结构,从而改变了簇聚团的共轭状态,并进一步导致了最强发射峰的红移以及发光效率、强度的提高。因此,非典型聚硫醚衍生物的发光可以很简单地通过可控的硫氧化反应进行调节。

3.3.5 **P1**, **P2** 和 **P3** 的发光机理

根据先前所得到的结果, **P1**, **P2** 和 **P3** 的光物理性质可以用 CTE 机理进行合理解释:酯基(-COO-)和含硫官能团(-S-, S=O 或 O=S=O)彼此簇聚,促进空间电子交流并同时使分子构象刚硬化,从而导致簇聚团在激发下可以发光。非典型生色团的聚集是非典型发光化合物能够发光的先决条件,这可以由即使在 77 K 低温的条件下稀溶液中彼此孤立的分子也不发光的现象证明(图 3-14):即使有着低温下促进构象刚硬化、减少非辐射衰减等促进发光的条件,稀溶液中离散未能发生簇聚的分子也无法发光。这一现象充分说明了生色团的簇聚在非典型发光中的必要性与重要意义。

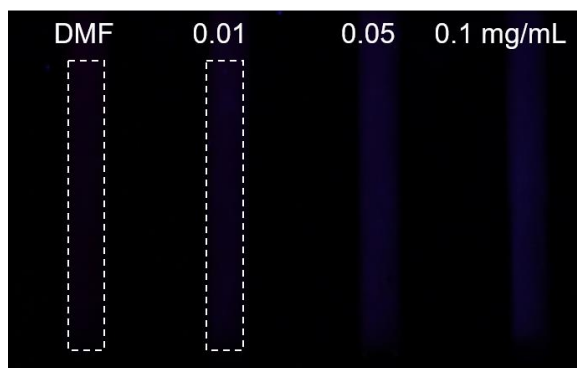


图 3-14 在 77 K 时 365 nm 紫外光激发下不同浓度 **P1**/DMF 稀溶液的发光照片。尽管溶液均被冷冻至 77 K, 0.01 mg/mL **P1**/DMF 溶液仍然没有发光,而 0.05 和 0.1mg/mL 的溶液有发光

如图 3-15 所示,当分子随机分散在稀溶液中时,其所带有的生色团亚基彼此孤立,即使有着高度刚硬化的构象,也没有可见光发射。而当浓度增加或是彼此聚集时,高分子链就被强迫彼此靠近,从而促进非典型生色团的簇聚,因而产生了有效的空间电子交流和随后的电子云重叠以及构象刚硬化。具体来说,我们以 **P1** 为例,在高分子链间存在的 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{C}=\text{O}$ ($n-\pi^*$), $\text{S}\cdots\text{C}=\text{O}$ ($n-\pi^*$), $\text{O}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{O}$ ($\pi-\pi^*$), $\text{C}=\text{O}\cdots\text{C}=\text{O}$ (偶极-偶极相互作用)和 $\text{O}\cdots\text{O}$ 短程作用等多种分子内和分子间相互作用均可能出现在形成的簇聚生色团中(图 3-15)。这些作用力促使高效空间电子交流以及构象刚硬化的产生,从而使簇聚团得以承担起在紫外光激发下发光的责任。基于以上分析, **P2** 和 **P3** 发光的增强也就可以理解了。如图 3-16 和 3-17 所示, $n-\pi^*$ 相互作用和偶极-偶极相互作用等分子内和分子间相互作用随着氧化程度增加而增强,作用力的数目也一并随之增加。并且由于氧原子的引入, S=O 和 C=O 之间新的 $\pi-\pi^*$ 相互作用也可能随之产生。这些因素的出现促进了空间电子交流和构象刚硬化,从而在机理层面上解释了不同程度的氧化反应调节含硫化合物发光的现象。

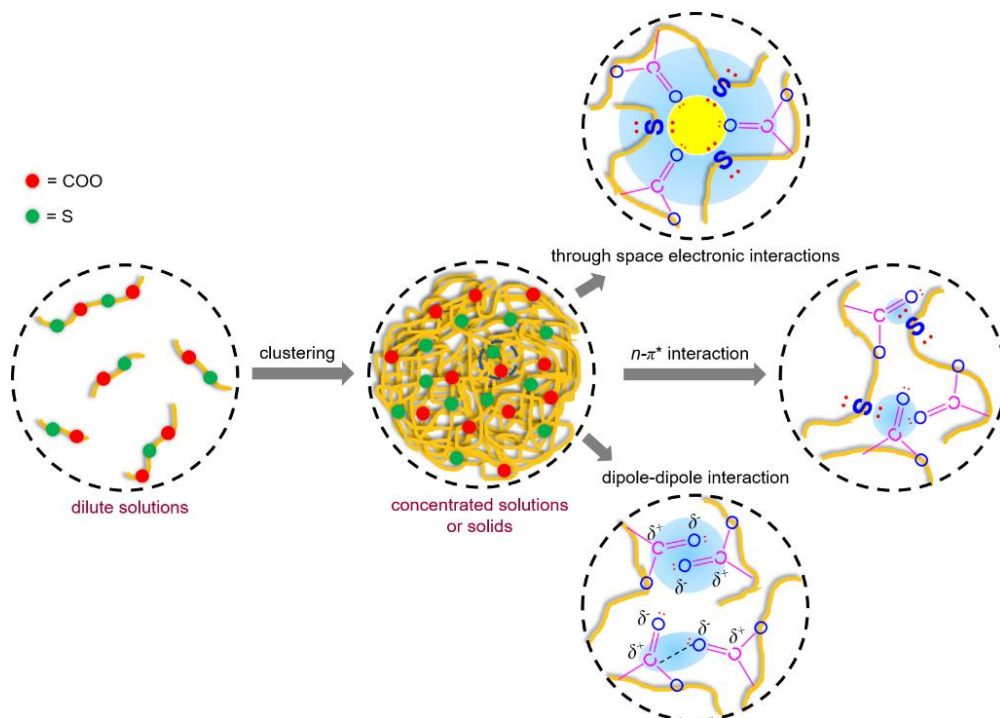


图 3-15 P1 分子从孤立到聚集状态以及簇聚团中可能存在的分子内与分子间相互作用的示意图

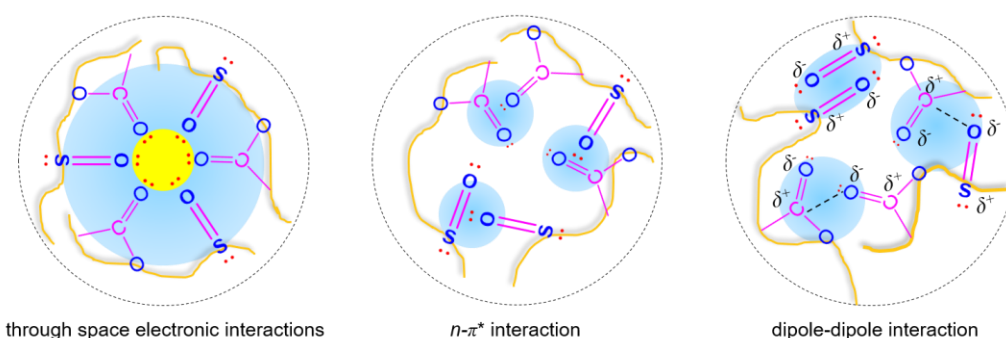


图 3-16 P2 分子在聚集状态下的簇聚团中可能存在的分子内和分子间相互作用的示意图

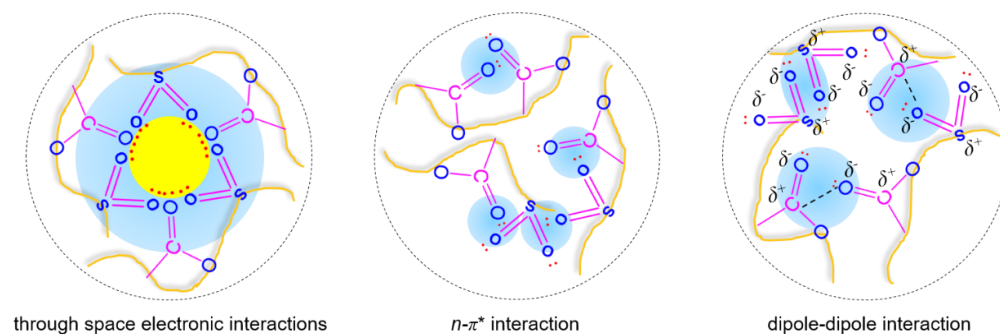


图 3-17 P3 分子在聚集状态下的簇聚团中可能存在的分子内和分子间相互作用的示意图

3.3.6 P1 在炸药检测方面的应用

由于在与某些特定物质作用过程中，荧光可以经能量转移而被猝灭，我们在溶液状态下具有本征荧光的聚合物 **P1**、**P2** 和 **P3** 理论上可以被用作炸药检测的荧光探针^[112,113]。我们选取 50 mg/mL 的 **P1**/DMF 溶液作为炸药检测实验的对象。同时，考虑到炸药的商业可购性，我们选取苦味酸（PA）作为模板炸药进行实验。

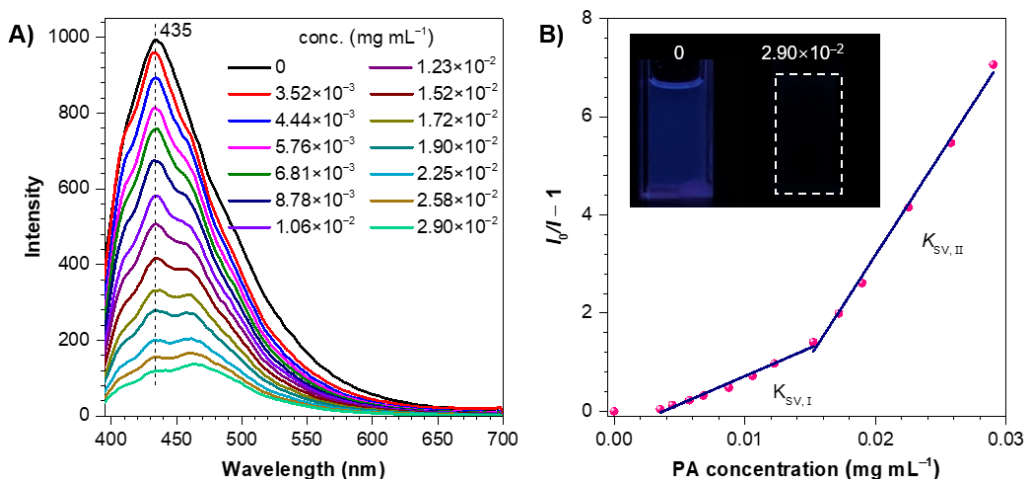


图 3-18 (A) 加入不同浓度 PA 后 **P1**/DMF 溶液 (50 mg/mL) 的发射光谱 (50 mg/mL)。(B) 以 435 nm 处 $I_0/I - 1$ 为纵坐标、PA 浓度为横坐标的 Stern–Volmer 图。(B) 中的插图是在 365 nm 紫外光激发下拍摄的加入不同浓度 PA 后的 **P1**/DMF 溶液照片

如图 3-18 A 所示，**P1**/DMF 溶液的发光强度在 PA 浓度仅为 3.52×10^{-3} mg/mL (3.71 ppm) 时便开始降低。随着 PA 浓度的增加，**P1**/DMF 溶液的发光强度逐渐减弱，在发射峰值 435 nm 处可以观察到显著的猝灭效应。当 PA 浓度达到 2.90×10^{-2} mg/mL (30.59 ppm) 时，荧光基本全部被猝灭，如图 3-18 B 中插图所示，在 365 nm 紫外光激发下，此时肉眼已经几乎难以观察到溶液的荧光现象。

对 **P1**/DMF 发光猝灭的 Stern–Volmer 图分析如图 3-18 B 所示。显然这些散点可以被分为两部分进行线性拟合。PA 浓度低于 1.52×10^{-2} mg/mL 时为第一部分，这一段的 Stern–Volmer 常数 (K_{SV}) 为 36800 M^{-1} 。当 PA 浓度高于 1.52×10^{-2} mg/mL 时，第一部分的拟合直线已经不再适用，因此进入了第二部分。第二部分也是线性的，但是有着更高的 K_{SV} ，为 132160 M^{-1} 。这些定量分析的结果验证了我们的假设：**P1** 可以被用作炸药检测的荧光探针。对 **P1** 在炸药检测方面的研究表明这一系列化合物具有潜在并广泛的应用前景。

3.4 本章小结

总结来说，基于 CTE 机理，我们成功设计并合成了一种新的不含显著共轭结构的非典型发光聚硫醚 **P1**，其可在聚集状态下发光。它的发光行为可以用 CTE 机理进行合理的解释，也就是酯基和硫醚键彼此簇聚，一方面导致电子云重叠、促进电子离域；另一方面簇聚的同时形成了较多的分子内和分子间相互作用，促使分子构象刚硬化，从而产生发光。此外，将 **P1** 氧化成为聚亚砷 **P2** 和聚砷 **P3** 使得固体发光效率显著增强：相比于 **P1** (4.5%)，**P2** 和 **P3** 的量子效率大大提升 (7.0% 和 12.8%)。在它们的浓溶液中也观察到这种趋势。经过分析，从 **P1** 氧化到 **P2** 再到 **P3** 显著增加的发光应当源于含硫基团共轭的扩展以及簇聚团中分子内和分子间空间电子相互作用的增强。最后我们利用 **P1**/DMF 溶液作为对 PA 进行炸药检测的荧光探针，获得了两段较为灵敏的线性结果。这些结果不仅指出了在 CTE 机理

的指导下设计新型非典型发光化合物的可行性，也反过来证明了 CTE 机理的合理性。此外，尽管氧化作用并不是非典型发光材料进行发光的必要条件，它仍不失为一种调节非典型含硫发光体系发光效率和波长的重要策略。

第四章 全文总结

本文主要研究前人研究涉及较少的含有某些特定元素的非典型发光化合物(包括小分子和聚合物),探索含有卤素、硫元素的非典型发光材料。通过归纳总结这些非典型发光化合物的性质,丰富相关领域的研究,并说明对应元素在非典型发光领域的重要特点,为分子设计引入何种元素提供理论支持。另外还在此基础上探讨了含卤、含硫非典型发光化合物乃至所有非典型发光材料的发光机理,即簇聚诱导发光(CTE)机理,所获得的的研究结果均对其起到了佐证作用。现将全文总结如下:

(1) 根据 CTE 机理推断,和其他富电子原子和基团一样,卤簇应当具有作为发光中心承担光致发光的能力。考虑到卤键作为一种较强的分子间作用力,具有比氢键更优越的方向性,近年来已被广泛应用于增强分子间作用力提升构象刚硬化和电子交流来促进其他体系的发光。因此根据 CTE 机理我们提出,不含其他主流生色团而单纯由卤键形成的空间共轭网络——卤簇应当也具有发光的能力。考虑到氟原子一般情况下无法形成卤键而碘含量较高的卤代烃易于分解,我们选取了四种含有氯和溴且卤素占比较高的卤代烃进行研究,即 HCE、PERTC、PERTB 和 TBM,其中 PERTC 和 PERTB 除了碳链骨架和卤素原子外还含有氢元素,而 HCE 和 TBM 仅有碳链骨架和卤原子。

经提纯并培养单晶后,在室温下我们观察到了来自四种卤代烃单晶微弱但明显可见的荧光发射,并检测到了室温磷光现象。通过冷却至 77 K 低温,随之产生的更强的构象刚硬化和受限的非辐射跃迁减少了能量耗散,使这些化合物的磷光强度和寿命均被有效放大,还显示出了良好的激发波长依赖性。此外对四种化合物的变温磷光研究证明,可以通过温度变化对磷光进行调节。这些化合物体现出的随激发波长和温度的双重调节性为非典型卤簇发光化合物的智能化应用提供了新的视野。最后,对 HCE 和 TBM 进行的单晶解析和理论计算,从分子与晶体结构层面解释了 TSC 网络 and 不同发射种的形成,为本体系提供了理论支持,也为 CTE 机理提供了有效论据。

(2) 硫元素因其所具有的富电子、半径较大、电子云分布广以及多种氧化路径等特点而成为构建非典型发光化合物的有力候选者。和卤素类似,对含硫非典型发光化合物的研究较少,而相比被研究更多的氧原子,硫原子不仅拥有更易离域的电子,更能够为体系提供重原子效应来增强 SOC 和 ISC 过程,从而提高体系的磷光性质。此外硫醚基团还可以在不同的氧化条件下被不完全氧化为亚砷或完全氧化为砷,这种多级氧化路径为调控非典型发光化合物的本征发光提供了一定基础。因此根据 CTE 机理,我们设计并合成了一种非典型发光聚硫醚 **P1**,并显现出了明显的浓度增强发光性质。这种发光特点可以用 CTE 机理进行合理解释:聚合物链中的酯基和硫醚键彼此簇聚,导致电子云重叠离域和构象刚硬化,促进发光。在 CTE 机理的指导下合成的 **P1** 具有发光活性,反过来也可以一定程度上对 CTE 机理进行佐证。

此外,通过可控氧化反应将 **P1** 选择性氧化为聚亚砷 **P2** 和聚砷 **P3**,固体发光效率随氧化程度增加显著增强。在这三种物质对应的浓溶液中可以观察到这种趋势。这种显著的发光增强应当源于含硫基团共轭的扩展以及簇聚团中分子内和分子间空间电子相互作用的增加。另外,随着氧化程度的增加,聚合物的特征发射波长也发生了改变,从聚硫醚到聚亚砷再到聚砷,实现了发光由紫外区为主(**P2**)到可见光区占主导地位(**P3**)的发光调控。这为调节含硫非典型发光化合物的发光提供了一种可行的思路。最后我们利用 **P1**/DMF 溶液作

为荧光探针对 PA 进行炸药检测，获得了较为灵敏的两段线性结果。此外，对 P1、P2 和 P3 的研究表明，氧化作用可以作为一种调节非典型含硫发光体系发光效率和波长的重要策略，但其并非发光的源头；非典型生色团之间的簇聚才是非典型发光材料能够发光的必要条件。这些分析结果不仅指出了在 CTE 机理的指导下设计新型非典型发光化合物的可行性，也反过来证明了 CTE 机理的合理性。

参考文献

- [1] Yuan W Z, Bin X, Chen G, et al. Achieving Hybridized Local and Charge - Transfer Excited State and Excellent OLED Performance Through Facile Doping[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(21): 1700466. DOI:10.1002/adom.201700466.
- [2] Mei J, Hong Y, Lam J W Y, et al. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts[J]. 2014, 26(31): 5429-5479. DOI:10.1002/adma.201401356.
- [3] Li M, Hong Y, Wang Z, et al. Fabrication of Chitosan Nanoparticles with Aggregation - Induced Emission Characteristics and Their Applications in Long - Term Live Cell Imaging[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2013, 34(9): 767-771. DOI:10.1002/marc.201200760.
- [4] Guo J, Li X L, Nie H, et al. Achieving High - Performance Nondoped OLEDs with Extremely Small Efficiency Roll - Off by Combining Aggregation - Induced Emission and Thermally Activated Delayed Fluorescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(13): 1606458. DOI:10.1002/adfm.201606458.
- [5] Zhang Q, Tsang D, Kuwabara H, et al. Nearly 100% Internal Quantum Efficiency in Undoped Electroluminescent Devices Employing Pure Organic Emitters[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 2096-2100. DOI:10.1002/adma.201405474.
- [6] Klymchenko A S. Solvatochromic and Fluorogenic Dyes as Environment-Sensitive Probes: Design and Biological Applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(2): 366-375. DOI:10.1021/acs.accounts.6b00517.
- [7] Jenekhe S A, Osaheni J A. Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers[J]. *Science*, 1994, 265(5173): 765-768. DOI:10.1126/science.265.5173.765.
- [8] Sharnoff M. Photophysics of Aromatic Molecules[J]. *Journal of Luminescence*, 1971, 69-71. DOI:10.1016/0022-2313(71)90011-1.
- [9] 张双, 秦安军, 孙景志, 等. 聚集诱导发光机理研究[J]. *化学进展*, 2011, 23(4): 623-636.
<http://manu56.magtech.com.cn/progchem/CN/article/downloadArticleFile.do?attachType=PDF&id=10563>
- [10] Liu Y, Tang Y, Barashkov N N, et al. Fluorescent Chemosensor for Detection and Quantitation of Carbon Dioxide Gas[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(40): 13951-13953. DOI:10.1021/ja103947j.
- [11] Zhao Z, Wang Z, Lu P, et al. Structural Modulation of Solid-State Emission of 2,5-Bis(Trialkylsilyl)ethynyl)-3,4-Diphenylsiloles[J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2009, 48(41): 7608-7611. DOI:10.1002/anie.200903698.
- [12] Shiau S F, Juang T Y, Chou H W, et al. Synthesis and Properties of New Water-Soluble Aliphatic Hyperbranched Poly(Amido Acids) with High PH-Dependent Photoluminescence[J]. *Polymer*, 2013, 54(2): 623-630. DOI:10.1016/j.polymer.2012.12.013.
- [13] Huang T, Wang Z, Qin A, et al. Luminescent Polymers Containing Unconventional

- Chromophores[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(7): 979. DOI:10.6023/A13010071.
- [14] Pucci A, Rausa R, Ciardelli F. Aggregation-Induced Luminescence of Polyisobutene Succinic Anhydrides and Imides[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008, 209(9): 900-906. DOI:10.1002/macp.200700581.
- [15] Chen H, Dai W, Huang J, et al. Construction of Unconventional Fluorescent Poly(Amino Ester) Polyols as Sensing Platform for Label-Free Detection of Fe³⁺ Ions and l-Cysteine[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(22): 15717-15725. DOI:10.1007/s10853-018-2716-3.
- [16] Pistolis G, Malliaris A, Paleos C M, et al. Study of Poly(Amidoamine) Starburst Dendrimers by Fluorescence Probing[J]. *Langmuir*, 1997, 13(22): 5870-5875. DOI:10.1021/la970529i.
- [17] Yang W, Pan C Y. Synthesis and Fluorescent Properties of Biodegradable Hyperbranched Poly(Amido Amine)s[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30(24): 2096-2101. DOI:10.1002/marc.200900482.
- [18] Gong Y, Tan Y, Mei J, et al. Room Temperature Phosphorescence from Natural Products: Crystallization Matters[J]. *Science China Chemistry*, 2013, 56(9): 1178-1182. DOI:10.1007/s11426-013-4923-8.
- [19] Zhou Q, Cao B, Zhu C, et al. Clustering-Triggered Emission of Nonconjugated Polyacrylonitrile[J]. *Small*, 2016, 12(47): 6586-6592. DOI:10.1002/smll.201601545.
- [20] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in Conjugated Polymers[J]. 1999, 397(6715): 121-128. DOI:10.1038/16393.
- [21] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 科学出版社, 北京, 2006.
- [22] Saigusa H, Lim E C. Excited-State Dynamics of Aromatic Clusters: Correlation between Exciton Interactions and Excimer Formation Dynamics[J]. 1995, 99(43): 15738-15747. DOI:10.1021/j100043a010.
- [23] Chen G, Li W, Zhou T, et al. Conjugation-Induced Rigidity in Twisting Molecules: Filling the Gap between Aggregation-Caused Quenching and Aggregation-Induced Emission[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(30): 4496-4501. DOI:10.1002/adma.201501981.
- [24] Lin Z, Kabe R, Nishimura N, et al. Organic Long-Persistent Luminescence from a Flexible and Transparent Doped Polymer[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(45): 1803713. DOI:10.1002/adma.201803713.
- [25] Li Q, Tang Y, Hu W, et al. Fluorescence of Nonaromatic Organic Systems and Room Temperature Phosphorescence of Organic Luminogens: The Intrinsic Principle and Recent Progress[J]. 2018, 14(38): 1801560. DOI:10.1002/smll.201801560.
- [26] Luo J, Xie Z, Lam J W Y, et al. Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1,2,3,4,5-Pentaphenylsilole[J]. *Chemical Communications*, 2001 (18): 1740-1741. DOI:10.1039/b105159h.
- [27] 董永强, 唐本忠. 聚集诱导发光及结晶诱导发光增强[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(2): 23-23. <http://www.cnki.com.cn/Article/CJFDTotal-JGDJ200802021.htm>
- [28] Arivazhagan C, Maity A, Bakthavachalam K, et al. Phenothiazinyl Boranes: A New Class of AIE Luminogens with Mega Stokes Shift, Mechanochromism, and Mechanoluminescence[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2017, 23(29): 7046-7051. DOI:10.1002/chem.201700187.
- [29] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, et al. Aggregation-Induced Emission: Together We

- Shine, United We Soar! [J]. 2015, 115(21): 11718-11940. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- [30] Wang D, Imae T, Miki M. Reprint of "Fluorescence Emission from PAMAM and PPI Dendrimers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 222-227. DOI:10.1016/S0021-9797(07)00550-4.
- [31] Chu C C, Imae T. Fluorescence Investigations of Oxygen-Doped Simple Amine Compared with Fluorescent PAMAM Dendrimer[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30(2): 89-93. DOI:10.1002/marc.200800571.
- [32] Lin S Y, Wu T H, Jao Y C, et al. Unraveling the Photoluminescence Puzzle of PAMAM Dendrimers[J]. Chemistry - A European Journal, 2011, 17(26): 7158-7161. DOI:10.1002/chem.201100620.
- [33] Lu H, Feng L, Li S, et al. Unexpected Strong Blue Photoluminescence Produced from the Aggregation of Unconventional Chromophores in Novel Siloxane-Poly(Amidoamine) Dendrimers[J]. Macromolecules, 2015, 48(3): 476-482. DOI:10.1021/ma502352x.
- [34] Wang R B, Yuan W Z, Zhu X Y. Aggregation-Induced Emission of Non-Conjugated Poly(Amido Amine)s: Discovering Luminescent Mechanism Understanding and Bioapplication[J]. Chinese Journal of Polymer Science (English Edition), 2015, 33(5): 680-687. DOI:10.1007/s10118-015-1635-x.
- [35] He Z, Gao H, Zhang S, et al. Achieving Persistent, Efficient, and Robust Room-Temperature Phosphorescence from Pure Organics for Versatile Applications[J]. Advanced Materials, 2019, 31(18): 1807222. DOI:10.1002/adma.201807222.
- [36] Reineke S, Baldo M A. Room Temperature Triplet State Spectroscopy of Organic Semiconductors[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 3797. DOI:10.1038/srep03797.
- [37] Xu S, Chen R, Zheng C, et al. Excited State Modulation for Organic Afterglow: Materials and Applications[J]. Advanced Materials, 2016, 28(45): 9920-9940. DOI:10.1002/adma.201602604.
- [38] Levy D, Avnir D. Room Temperature Phosphorescence and Delayed Fluorescence of Organic Molecules Trapped in Silica Sol-Gel Glasses[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1991, 57(1-3): 41-63. DOI:10.1016/1010-6030(91)85006-3.
- [39] Zhang G, Chen J, Payne S J, et al. Multi-Emissive Difluoroboron Dibenzoylmethane Polylactide Exhibiting Intense Fluorescence and Oxygen-Sensitive Room-Temperature Phosphorescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(29): 8942-8943. DOI:10.1021/ja0720255.
- [40] Gong Y, Chen G, Peng Q, et al. Achieving Persistent Room Temperature Phosphorescence and Remarkable Mechanochromism from Pure Organic Luminogens[J]. Advanced Materials, 2015, 27(40): 6195-6201. DOI:10.1002/adma.201502442.
- [41] Dou X, Zhou Q, Chen X, et al. Clustering-Triggered Emission and Persistent Room Temperature Phosphorescence of Sodium Alginate[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(6): 2014-2022. DOI:10.1021/acs.biomac.8b00123.
- [42] Du Y, Yan H, Huang W, et al. Unanticipated Strong Blue Photoluminescence from Fully Biobased Aliphatic Hyperbranched Polyesters[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2017, 5(7): 6139-6147. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b01019.
- [43] Du Y, Yan H, Niu S, et al. Facile One-Pot Synthesis of Novel Water-Soluble Fluorescent Hyperbranched Poly(Amino Esters)[J]. RSC Advances, 2016, 6(91): 88030-88037.

- DOI:10.1039/c6ra19062f.
- [44] Chen X, Liu X, Lei J, et al. Synthesis, Clustering-Triggered Emission, Explosive Detection and Cell Imaging of Nonaromatic Polyurethanes[J]. *Molecular Systems Design and Engineering*, 2018, 3(2): 364-375. DOI:10.1039/c7me00118e.
- [45] Désilets S, Villeneuve S, Laviolette M, et al. ^{13}C -NMR Spectroscopy Study of Polyurethane Obtained from Azide Hydroxyl-Terminated Polymer Cured with Isophorone Diisocyanate (IPDI)[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1997, 35(14): 2991-2998. DOI:10.1002/(SICI)1099-0518(199710)35:14<2991::AID-POLA20>3.0.CO;2-D.
- [46] Wang Y Z, Hsu Y C, Wu R R, et al. Synthesis and Structure Properties of Polyurethane Based Conducting Copolymer I. ^{13}C NMR Analysis[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 132(2): 151-160. DOI:10.1016/S0379-6779(02)00207-2.
- [47] Measured with the nanosecond scale detector.
- [48] Yang H, Li M, Li C, et al. Unraveling Dual Aggregation-Induced Emission Behavior in Steric-Hindrance Photochromic System for Super Resolution Imaging[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(22): 8638-8648. DOI:10.1002/ange.201909830.
- [49] Lou X, Zhang L, Qin J, et al. An Alternative Approach to Develop a Highly Sensitive and Selective Chemosensor for the Colorimetric Sensing of Cyanide in Water[J]. *Chemical Communications*, 2008(44): 5848–5850. DOI:10.1039/b812746h.
- [50] Yuan Y, Xu S, Cheng X, et al. Bioorthogonal Turn-on Probe Based on Aggregation-Induced Emission Characteristics for Cancer Cell Imaging and Ablation[J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2016, 55(22): 6457–6461. DOI:10.1002/anie.201601744.
- [51] Xu S, Duan Y, Liu B. Precise Molecular Design for High-Performance Luminogens with Aggregation-Induced Emission[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(1): 1–31. DOI:10.1002/adma.201903530.
- [52] Wang H, Ma K, Xu B, et al. Tunable Supramolecular Interactions of Aggregation-Induced Emission Probe and Graphene Oxide with Biomolecules: An Approach toward Ultrasensitive Label-Free and “Turn-On” DNA Sensing[J]. *Small*, 2016, 12(47): 6613–6622. DOI:10.1002/smll.201601544.
- [53] Zhang C, Jin S, Li S, et al. Imaging Intracellular Anticancer Drug Delivery by Self-Assembly Micelles with Aggregation-Induced Emission (AIE Micelles)[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(7): 5212–5220. DOI:10.1021/am5005267.
- [54] Zhao Y S, Xu J, Peng A, et al. Optical Waveguide Based on Crystalline Organic Microtubes and Microrods[J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2008, 47(38): 7301–7305. DOI:10.1002/anie.200802570.
- [55] Gu X, Yao J, Zhang G, et al. Polymorphism-Dependent Emission for Di(p-Methoxyphenyl)Dibenzofulvene and Analogues: Optical Waveguide/Amplified Spontaneous Emission Behaviors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(23): 4862–4872. DOI:10.1002/adfm.201201482.
- [56] Tang C W, Vanslyke S A. Organic Electroluminescent Diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913–915. DOI:10.1063/1.98799.
- [57] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers[J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539–541. DOI:10.1038/347539a0.

- [58] Li Y, Xu Z, Zhu X, et al. Creation of Efficient Blue Aggregation-Induced Emission Luminogens for High-Performance Nondoped Blue OLEDs and Hybrid White OLEDs[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(19): 17592–17601. DOI:10.1021/acsami.9b03177.
- [59] Zhang Q, Li J, Shizu K, et al. Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(36): 14706–14709. DOI:10.1021/ja306538w.
- [60] Tao Y, Xu L, Zhang Z, et al. Achieving Optimal Self-Adaptivity for Dynamic Tuning of Organic Semiconductors through Resonance Engineering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(30): 9655–9662. DOI:10.1021/jacs.6b05042.
- [61] Tao Y, Yang C, Qin J. Organic Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(5): 2943–2970. DOI:10.1039/c0cs00160k.
- [62] Restani R B, Morgado P I, Ribeiro M P, et al. Biocompatible Polyurea Dendrimers with PH-Dependent Fluorescence[J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2012, 51(21): 5162–5165. DOI:10.1002/anie.201200362.
- [63] Yuan W Z, Zhang Y. Nonconventional Macromolecular Luminogens with Aggregation-Induced Emission Characteristics[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(4): 560–574. DOI:10.1002/pola.28420.
- [64] Zhou X, Luo W, Nie H, et al. Oligo(Maleic Anhydride)s: A Platform for Unveiling the Mechanism of Clusteroluminescence of Non-Aromatic Polymers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(19): 4775–4779. DOI:10.1039/c7tc00868f.
- [65] Gong Y, Tan Y, Mei J, et al. Room Temperature Phosphorescence from Natural Products: Crystallization Matters[J]. Science China Chemistry, 2013, 56(9): 1178–1182. DOI:10.1007/s11426-013-4923-8.
- [66] Zhao E, Lam J W Y, Meng L, et al. Poly[(Maleic Anhydride)-Alt-(Vinyl Acetate)]: A Pure Oxygenic Nonconjugated Macromolecule with Strong Light Emission and Solvatochromic Effect[J]. Macromolecules, 2015, 48(1): 64–71. DOI:10.1021/ma502160w.
- [67] Huang J F, Luo H, Liang C, et al. Hydrophobic Brønsted Acid-Base Ionic Liquids Based on PAMAM Dendrimers with High Proton Conductivity and Blue Photoluminescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(37): 12784–12785. DOI:10.1021/ja053965x.
- [68] Zhao Z, Chen X, Wang Q, et al. Sulphur-Containing Nonaromatic Polymers: Clustering-Triggered Emission and Luminescence Regulation by Oxidation[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(26): 3639–3646. <http://dx.doi.org/10.1039/c9py00519f>. DOI:10.1039/c9py00519f.
- [69] Sun M, Hong C Y, Pan C Y. A Unique Aliphatic Tertiary Amine Chromophore: Fluorescence, Polymer Structure, and Application in Cell Imaging[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(51): 20581–20584. DOI:10.1021/ja310236m.
- [70] Zhou Q, Yang T, Zhong Z, et al. Clustering-Triggered Emission Strategy towards Tunable Multi-Color Persistent Phosphorescence[J]. Chemical Science, 2020. DOI:10.1039/c9sc06518k.
- [71] Zheng S, Zhu T, Wang Y, et al. Accessing Tunable Afterglows from Highly Twisted Nonaromatic Organic AIEgens via Effective Through-Space Conjugation.[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2020: 1–6. DOI:10.26434/chemrxiv.11604105.v1.

- [72] Feng Y, Bai T, Yan H, et al. High Fluorescence Quantum Yield Based on the Through-Space Conjugation of Hyperbranched Polysiloxane[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 3075–3082. DOI:10.1021/acs.macromol.9b00263.
- [73] Zhou Q, Wang Z, Dou X, et al. Emission Mechanism Understanding and Tunable Persistent Room Temperature Phosphorescence of Amorphous Nonaromatic Polymers[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(2): 257–264. DOI:10.1039/c8qm00528a.
- [74] Tomalia D A, Klajnert-Maculewicz B, Johnson K A M, et al. Non-Traditional Intrinsic Luminescence: Inexplicable Blue Fluorescence Observed for Dendrimers, Macromolecules and Small Molecular Structures Lacking Traditional/Conventional Luminophores[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 90: 35–117. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.004>. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2018.09.004.
- [75] Cavallo G, Metrangolo P, Milani R, et al. The Halogen Bond[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(4): 2478–2601. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00484.
- [76] Metrangolo P, Carcenac Y, Lahtinen M, et al. Nonporous Organic Solids Capable of Dynamically Resolving Mixtures of Diiodoperfluoroalkanes[J]. *Science*, 2009, 323(5920): 1461–1464. DOI:10.1126/science.1168679.
- [77] Metrangolo P, Neukirch H, Pilati T, et al. Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(5): 386–395. DOI:10.1021/ar0400995.
- [78] Wang H, Zhao X R, Jin W J. The C–I···X- Halogen Bonding of Tetraiodoethylene with Halide Anions in Solution and Cocrystals Investigated by Experiment and Calculation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(12): 4320–4328. DOI:10.1039/c3cp43865a.
- [79] Laguna A, Lasanta T, López-de-Luzuriaga J M, et al. Combining Auophilic Interactions and Halogen Bonding to Control the Luminescence from Bimetallic Gold-Silver Clusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(2): 456–457. DOI:10.1021/ja909241m.
- [80] Sivchik V V., Solomatina A I, Chen Y T, et al. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex[J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2015, 54(47): 14057–14060. DOI:10.1002/anie.201507229.
- [81] Yan D, Bučar D K, Delori A, et al. Ultrasound-Assisted Construction of Halogen-Bonded Nanosized Cocrystals That Exhibit Thermosensitive Luminescence[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2013, 19(25): 8213–8219. DOI:10.1002/chem.201203810.
- [82] Lu Y X, Zou J W, Yu Q S, et al. Ab Initio Investigation of Halogen Bonding Interactions Involving Fluorine as an Electron Acceptor[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 449(1–3): 6–10. DOI:10.1016/j.cplett.2007.09.087.
- [83] Lindeman S V., Hecht J, Kochi J K. The Charge-Transfer Motif in Crystal Engineering. Self-Assembly of Acentric (Diamondoid) Networks from Halide Salts and Carbon Tetrabromide as Electron-Donor/Acceptor Synthons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(38): 11597–11606. DOI:10.1021/ja030299w.
- [84] Erdélyi M. Halogen Bonding in Solution[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(9): 3547–3557. DOI:10.1039/c2cs15292d.

- [85] For accuracy and aesthetics of emission spectra, luminescence less than 380 nm was filtered when λ_{ex} is more than 330 nm.
- [86] Ma X, Wang J, Tian H. Assembling-Induced Emission: An Efficient Approach for Amorphous Metal-Free Organic Emitting Materials with Room-Temperature Phosphorescence[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(3): 738–748. DOI:10.1021/acs.accounts.8b00620.
- [87] Jiang K, Zhang L, Lu J, et al. Triple-Mode Emission of Carbon Dots: Applications for Advanced Anti-Counterfeiting[J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2016, 55(25): 7231–7235. DOI:10.1002/anie.201602445.
- [88] Wang J, Gu X, Ma H, et al. A Facile Strategy for Realizing Room Temperature Phosphorescence and Single Molecule White Light Emission[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1–9. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-05298-y>. DOI:10.1038/s41467-018-05298-y.
- [89] Newkome G R, Arai S, Fronczek F R, et al. Synthesis of Functionalized Cascade Cores: Tetrakis(ω -Bromoalkyl)Methanes[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1993, 58(4): 898–903. DOI:10.1021/jo00056a023.
- [90] Duan L, Qiao J, Sun Y, et al. Strategies to Design Bipolar Small Molecules for OLEDs: Donor-Acceptor Structure and Non-Donor-Acceptor Structure[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1137–1144. DOI:10.1002/adma.201003816.
- [91] Tao Y, Yuan K, Chen T, et al. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials towards the Breakthrough of Organoelectronics[J]. 2014, 26(47): 7931–7958. DOI:10.1002/adma.201402532.
- [92] Wu D, Liu Y, He C, et al. Blue Photoluminescence from Hyperbranched Poly(Amino Ester)s[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(24): 9906–9909. DOI:10.1021/ma051407x.
- [93] Lin Y, Gao J W, Liu H W, et al. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Poly(Ether Amide)s with Thermoresponsive Property and Unexpected Strong Blue Photoluminescence[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(9): 3237–3246. DOI:10.1021/ma802353f.
- [94] Chen X, Luo W, Ma H, et al. Prevalent Intrinsic Emission from Nonaromatic Amino Acids and Poly(Amino Acids)[J]. *Science China Chemistry*, 2018, 61(3): 351–359. DOI:10.1007/s11426-017-9114-4.
- [95] Ye R, Liu Y, Zhang H, et al. Non-Conventional Fluorescent Biogenic and Synthetic Polymers without Aromatic Rings[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(10): 1722–1727. DOI:10.1039/c7py00154a.
- [96] Wang Y, Bin X, Chen X, et al. Emission and Emissive Mechanism of Nonaromatic Oxygen Clusters[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(21): 1800528. DOI:10.1002/marc.201800528.
- [97] Ru Y, Zhang X, Song W, et al. A New Family of Thermoplastic Photoluminescence Polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(40): 6250–6256. DOI:10.1039/c6py00915h.
- [98] Zhang Q, Mao Q, Shang C, et al. Simple Aliphatic Oximes as Nonconventional Luminogens with Aggregation-Induced Emission Characteristics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(15): 3699–3705. DOI:10.1039/c7tc00783c.
- [99] Lee W I, Bae Y, Bard A J. Strong Blue Photoluminescence and ECL from OH-Terminated PAMAM Dendrimers in the Absence of Gold Nanoparticles[J]. *Journal of the American*

- Chemical Society, 2004, 126(27): 8358-8359. DOI:10.1021/ja0475914.
- [100] Wang D, Imae T. Fluorescence Emission from Dendrimers and Its PH Dependence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(41): 13204-13205. DOI:10.1021/ja0454992.
- [101] Miao X, Liu T, Zhang C, et al. Fluorescent Aliphatic Hyperbranched Polyether: Chromophore-Free and without Any N and P Atoms[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(6): 4295-4299. DOI:10.1039/c5cp07134h.
- [102] Yan J, Zheng B, Pan D, et al. Unexpected Fluorescence from Polymers Containing Dithio/Amino-Succinimides[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(34): 6133-6139. DOI:10.1039/c5py00836k.
- [103] Yang L, Wang L, Cui C, et al. Stöber Strategy for Synthesizing Multifluorescent Organosilica Nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2016, 52(36): 6154-6157. DOI:10.1039/c6cc01917j.
- [104] Tsai Y J, Hu C C, Chu C C, et al. Intrinsically Fluorescent PAMAM Dendrimer as Gene Carrier and Nanoprobe for Nucleic Acids Delivery: Bioimaging and Transfection Study[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(12): 4283-4290. DOI:10.1021/bm201196p.
- [105] Gao C, Lü S, Liu M, et al. CO₂-Switchable Fluorescence of a Dendritic Polymer and Its Applications[J]. Nanoscale, 2016, 8(2): 1140-1146. DOI:10.1039/c5nr06729d.
- [106] Guan X, Zhang D, Jia T, et al. Unprecedented Strong Photoluminescences Induced from Both Aggregation and Polymerization of Novel Nonconjugated β -Cyclodextrin Dimer[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 3913-3919. DOI:10.1021/acs.iecr.6b04979.
- [107] Shang C, Wei N, Zhuo H, et al. Highly Emissive Poly(Maleic Anhydride-*alt*-Vinyl Pyrrolidone) with Molecular Weight-Dependent and Excitation-Dependent Fluorescence[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(32): 8082-8090. DOI:10.1039/c7tc02381b.
- [108] Jafari H, Rostami A, Ahmad-Jangi F, et al. Sulfamic Acid-Catalyzed Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones Using H₂O₂: Green and Chemoselective Method[J]. Synthetic Communications, 2012, 42(21): 3150-3156. DOI:10.1080/00397911.2011.577924.
- [109] Sarapas J M, Tew G N. Poly(Ether-Thioethers) by Thiol-Ene Click and Their Oxidized Analogues as Lithium Polymer Electrolytes[J]. Macromolecules, 2016, 49(4): 1154-1162. DOI:10.1021/acs.macromol.5b02513.
- [110] Jiang N, Li G F, Zhang B H, et al. Aggregation-Induced Long-Lived Phosphorescence in Nonconjugated Polyurethane Derivatives at 77 K[J]. Macromolecules, 2018, 51(11): 4178-4184. DOI:10.1021/acs.macromol.8b00715.
- [111] It is difficult to achieve a much higher concentration for P3 owing to its relatively small solubility, which should be ascribed to its strong intra-/intermolecular interactions among the polymer chains.
- [112] Salinas Y, Martínez-Máñez R, Marcos M D, et al. Optical Chemosensors and Reagents to Detect Explosives[J]. 2012, 41(3): 1261-1296. DOI:10.1039/c1cs15173h.
- [113] Liu J, Zhong Y, Lu P, et al. A Superamplification Effect in the Detection of Explosives by a Fluorescent Hyperbranched Poly(Silylenephylene) with Aggregation-Enhanced Emission Characteristics[J]. Polymer Chemistry, 2010, 1(4): 426-429. DOI:10.1039/c0py00046a.

附录

表 S2-1 HCE 和 TBM^[83]的单晶数据

Name	HCE	TBM
Formula	C ₂ Cl ₆	CBr ₄
Formula Weight	236.72	331.65
Wavelength (Å)	1.54178	—
Space Group	Pnma	C2/c
Cell Length (Å)	a=11.3091 (2) b=10.0514 (1) c=6.3719 (1)	a=21.086 (2) b=11.883 (1) c=20.674 (2)
Cell Angle (°)	α=90 β=90 γ=90	β=111.38 (1)
Cell Volume (Å ³)	724.31 (2)	4823.7 (7)
Z	4	32
Density (g cm ⁻³)	2.171	3.653
F(000)	456	—
h _{max} , k _{max} , l _{max}	13, 12, 7	—

谢辞

白驹过隙，光阴飞逝，转眼间四年宝贵的大学生涯已经接近尾声。时至今日，我还依稀记得大一第一次来到熟悉的建工楼 433 时，胆怯的我在门前徘徊很久不敢敲响进入课题组的大门。从初进课题组时只能做刷瓶子、配溶液等杂活儿，到现在独立承担课题、发表文章，四年来，这里见证了我的成长与进步。很庆幸，也很荣幸能够在人生中最重要的大学生涯中来到这里，追逐我的科研梦想。一路走来，我也曾彷徨无助，也曾困惑迷茫，但是我成为一名科研工作者的理想就像一盏引路明灯，在前方照耀着，鼓舞我向着希望努力；老师和实验室同仁的指点与帮助，就像为我插上的一双翅膀，助我飞越艰险，到达成长的彼岸。科研上的些微成果，是我本科阶段最引以为傲的部分，而这些成果也多亏了我身边那些可敬的师长、体贴的同学以及共同进步的好友。要感谢的人有太多太多，感激之情难以言表。至此论文完成之际，我希望对那些在我成长路上支持、帮助过我的人致以诚挚的感谢。

首先要感谢对我有知遇之恩的导师袁望章教授。如果夙愿将自己比作千里马，那么袁老师就是我的伯乐。他对我，一名普通本科生在科研上的支持，丝毫不逊色于课题组里的任何一名博士和硕士，也正因如此，我才得以有机会参与更多的科研项目，拥有发表文章的机会。早在大一上学期，在化学化工学院的专业导论课上，我与袁老师初识，他对纯有机发光材料的研究令我十分感兴趣。此外，他还为加入课题组的本科生提供申请李政道先生创立、有“交大本科生最高科研平台”之称的“箬政项目”的机会。进入课题组后，袁老师让我自己选择感兴趣的方向进行研究学习，同时在他的指导下，我成功在箬政项目中立项，取得了我本科科研生活中的第一个小小成就。袁老师不仅给予了我大量科研探索的机会，还将作为本科生的我与组里的硕博士一视同仁，给予同样的科研资源，让我得以充分发展对科研的热爱和兴趣，进而攻克一个个课题，最终发表文章。此外，袁老师对待科研认真严谨的态度也十分感染我，他经常与我讨论各种课题以及研究思路，令我也深受影响，喜欢积极对自己从事的领域进行思考探索。袁老师对我的影响是多方面的，也是历久弥坚的，我所有的成果都离不开袁老师的悉心教导。袁老师的帮助与支持，也必将成为我日后发展的最重要基石。也衷心希望你们在科研道路上能够不断开拓，再创辉煌！

我还要感谢我们的副系主任马荔老师。她是我多门课的任课和负责老师。而且在我任化学化工学院团委学生会创新实践部部长期间，她也十分关照我，为我们提供进行创新实验的场地和试剂。此外，在她的指导下，我们共同整理了此前化院建院 90 周年院庆大会上进行的显色实验，发表了一篇实验教育相关的中文核心期刊。马老师在学习生活以及学生工作等方面对我的帮助，让我能够将对科研的热情带入生活中来、推广到同学中去。在她支持下我主办的“化学节”在全校取得了极为瞩目的反响；多亏马老师提供的实验场地与试剂，我组建的两支队伍在“虹迪科技杯”实验大赛中分别斩获一等奖和三等奖。马老师将她的毕生精力奉献到了教育中去，燃烧自己的精力培养了一代代优秀的学生，这让我十分敬佩。如果说袁老师对我的支持使我能够全身心投入到科研中去，马老师对我的帮助就使我的生活中都充满了探索好奇的科研氛围。感谢马老师在学习、生活等诸多方面对我的鼓励、信任与支持！

另外，我还要感谢我的父母。尽管你们远在数千公里之外，但大学四年来，你们从未缺席的鼓励和陪伴让我深感温馨，也在疲惫不堪之时、在面对前路迷茫无措之时拥有了继

续前行的动力。感谢我的姐姐，感谢我的准姐夫许迺加和热情体贴的兰致哥哥，多亏你们热情温暖的陪伴和带飞，让我在繁忙的学习生活中拥有能够进城玩耍的期盼，各种各样的活动让我也增长了很多见识，得以避免成为一个“书呆子”。

感谢各位老师，对我生活和科研上的支持鼓励。感谢郑浩老师、李安英老师、姚又华老师、周正老师、金钊老师和梁晶老师，你们对我学生工作的支持、对我科研实力的认可令我十分感激。感谢张书宇老师，作为我的班主任老师，您始终支持我的各种工作，在生活学习乃至科研出国等方面均给了我非常有建设性的建议。感谢张绍东老师，幸而有您的积极推荐和无私帮助，我才得以顺利前往美国交流，进而取得博士申请的录取通知书，您是我成长道路上遇到的重要人生导师。感谢陈先阳老师、崔勇老师、张兆国老师、张勇健老师、谢少艾老师等各位任课教师，在你们的课上我学到了很多，也感谢你们给了我非常漂亮的分数。感谢校分测中心的王瑞斌老师、院分测的郑永丽老师、陈燕老师、吴小婷老师，在实验中各种性质表征方面，多亏了你们的照顾与帮助。

感谢实验室里的各位。感谢已经毕业的陈晓红师姐，是你手把手将我领上了科研探索的道路，你的指点将陪伴我终生；感谢贺紫晗师姐，你乐观的生活态度就像一抹阳光照耀着我，让我积极面对前路，你出色的科研能力也时刻激励着我前行；感谢孟红杰师姐、王倩师姐和王爽师姐，你们丝毫没有前辈的架子，愿意让我这个“小不正经”带你们到处“不务正业”、吃喝玩乐；感谢郑书源师兄，你教会了我很多实验技巧和数据分析方法，期待再一次和你共享吮指原味鸡的快乐；感谢实验室里的同仁们：李文博（在我第一天来到实验室不敢进入的时候，是你友善地把我带了进去）、李凯旋、罗卫剑、宾鑫、周青、窦雪宇、张庭庭、杨毓莹、王允中、周宗上、牛凯、来悦颖、汤赛星、朱天文、杨天嘉等师兄师姐以及师弟，你们的陪伴和交流让我获益匪浅；感谢隔壁实验室的王志群师兄、田少康师兄、邵博文师姐以及李庆祥师兄和校分测中心的赵志鹏师兄，你们的帮助和开导让我重获人生方向。

还要感谢我在交大的同学们。感谢马雪峰，你是我在交大最好的朋友，四年来的相互激励、相互帮助、相互学习，我们的友谊早已坚如磐石，即使偶有摩擦，也只成了美好友谊的星星点缀。你对我性格的影响，让我学会冷静思考，学会大局观，让我学到了很多做人的道理。感谢邵业峰，初中到高中再到大学，我们同甘共患难了这么多年，最终也一定要一起圆满完成博士乃至博后生涯。感谢朱艺凡，经常互相请来请去的约电影约饭，是我们最美好的回忆；感谢何圣芝，在我急躁的时候总能让我平复心情、冷静思考，从而有所收获；感谢李上达、李博文、韩警坛、李子慕，申请出国的道路上，离不开你们的无私帮助；感谢王艳洁、易馥旺、来自苏大的毕明、葛宏宇、刘星辰，在台湾交流期间，我们六个人是最团结的玩乐小分队；感谢高朋、李致远、张宇轩、杭国华等各位学长学姐，在学生工作和科研方面，你们的经验和照拂让我少走了很多弯路；感谢钟子豪、李岩岩、刘浩然、刘翔宇、陶思羽、潘露颖等各位学弟学妹的信任，有你们的支持，我才能够在工作方面有所成就；感谢化学化工学院 2016 级的伙伴们，相互交流中我们共同进步，必将前程似锦，未来可期。

当然还要感谢大三暑假至大四上学期我在美国伊利诺伊大学厄巴纳—香槟分校交流期间遇到的很多人，在异国他乡，你们的帮助如同雪中送炭，令我倍感温暖与感动。感谢卫施琦，你是我在美国交流没日没夜努力奋斗时的一束光辉，在我看不到未来时告诉我还有梦想、还有希望，支持我一直前行；感谢高远学长、秦雪峰学长、姜紫琪学姐、赵博学姐，你们在我初到美国无依无靠的时候，给了我急需的帮助，让我安顿下来并适应新生活；感谢程建军教授，您对我的指导和帮助是我能够顺利申请美国读博的重要因素；感谢胡勇教授、王旭老师、宋子元师兄、薛天瑞师兄、谈正中师兄、蒋云江师兄、杨迎凤师姐、薄阳师兄、冯俞钧师姐、王颖师姐，在从事聚多肽研究方面，你们对我这个新手的指点让我

顺利上手崭新领域，使我受益颇多；感谢组里的各位本科生，王逸卓、郑雪涛、傅子桓以及 Ann Nguyen，同龄人之间的交流更让我感到亲切，你们的理解和鼓励令我在那段困难时期里得以感受到自己存在的价值；感谢结识的 Michelle，王力坚，小付和 Abby，感谢你们和我一起大采购，允许我在晚上没有公车无法回家时前去借宿；感谢 Summer Redman，在我 Check-in 阶段的积极帮助，和我一起解决保险购买的各项事宜；感谢 NMR Lab 的 Dean Olson 和 Nikki Duay，尽管我英语很差，但还是努力帮我通过 training 可以自己进行核磁实验；感谢在 UIUC 结识的所有人，你们都是我这段交流期间宝贵的回忆。

要感谢的人实在太多，无奈没有办法一一致谢。四年时光飞速逝去，但这四年，因为有你们的出现，使我的人生不再平凡。你们对我的鼓励、鞭策、支持与帮助，是我获得的最珍贵财富，在你们的影响下，我学习到了各个方面的优秀品质。我也将继续秉持从你们身上学习到的闪光点，更加严格地要求自己，在未来道路上不忘初心、坚持梦想、不断奋斗，相信终将实现我成为一名科研工作者的梦想。也祝各位能够在自己的道路上不断斩获佳绩，再创辉煌！未来有一天，我们终将重逢！

此致
敬礼！

赵子豪
2020 年 6 月 2 日于上海交大建工楼

攻读学士学位期间已发表或录用的论文

- [1] **Zhao Z**, Chen X, Wang Q, Yang T, Zhang Y, Yuan W Z. Sulphur-containing Nonaromatic Polymers: Clustering-triggered Emission and Luminescence Regulation by Oxidation[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(26): 3639-3646. DOI: 10.1039/c9py00519f.
- [2] **赵子豪**, 杨天嘉, 郑浩, 张利, 马荔. 教学不止于课堂——从一个显色实验的准备探讨理论到实践的过程[J]. 实验室研究与探索. 已接收.
- [3] Wang Y, **Zhao Z**, Yuan W Z. Intrinsic Luminescence from Nonaromatic Biomolecules[J]. ChemPlusChem, 2020. DOI: 10.1002/cplu.202000021.
- [4] Zhang T, **Zhao Z**, Ma H, Zhang Y and Yuan W Z, Polymorphic Pure Organic Luminogens with Through Space Conjugation and Persistent Room Temperature Phosphorescence[J]. Chemistry - An Asian Journal, 2019, 14(6): 884-889. DOI: 10.1002/asia.201801727.
- [5] Zhu T, **Zhao Z**, Yang T, Yuan W Z. Room Temperature Phosphorescence of Pure Organics[M]. Book chapter in handbook of Aggregation-Induced Emission, Wiley. Accepted
- [6] Wang Q, Dou X, Chen X, **Zhao Z**, Wang S, Wang Y, Sui K, Tan Y, Gong Y, Zhang Y, Yuan W Z. Reevaluating protein photoluminescence: Remarkable visible luminescence upon concentration and insight into the emission mechanism[J]. Angewandte Chemie International Edition., 2019, 58: 12667-12673. DOI: 10.1002/anie.201906226.
- [7] He Z, Gao H, Zhang S, Zheng S, Wang Y, **Zhao Z**, Ding D, Yang B, Zhang Y and Yuan W Z. Achieving Persistent, Efficient and Robust Persistent Room Temperature Phosphorescence from Pure Organics for Versatile Applications[J]. Advanced Materials, 2019, 31(18): 1807222. DOI: 10.1002/adma.201807222.
- [8] Xue T, Song Z, Wang Y, Zhu B, **Zhao Z**, Tan Z, Wang X, Xia Y, Cheng J. Streamlined Synthesis of Polypeptides from Amino Acids and Amino Acids Derivatives[J]. Macromolecules, 2020. Under review.
- [9] Chen X, Liu X, Lei J, Xu L, **Zhao Z**, Kausar F, Xie X, Zhu X, Zhang Y and Yuan W Z. Synthesis, Clustering-triggered Emission, Explosive Detection and Cell Imaging of Nonaromatic Polyurethanes[J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2018, 3(2): 364-375. DOI: 10.1039/c7me00118e.

DESIGN, SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF HALOGEN- AND SULPHUR-CONTAINING NONCONVENTIONAL LUMINOPHORES

As researches on pure organic luminescent materials go deeper, nonconventional luminophores have been drawing increasing attentions for their intrinsic photoluminescence whereas lacking traditional remarkable conjugations. Compared with conventional pure organic luminescent compounds containing noticeable conjugation structures, nonconventional luminophores only hold varieties of isolated, discrete chromophores, such as heteroatoms (e.g. N, O, S and P), hydroxyl, carbonyl, amino and cyano groups, etc., which changes people's cognition that organic luminescent materials must contain remarkable conjugation. Nonconventional luminophores play an important role in revealing self-emission phenomenon of organisms, and also hold significant potential applications in the field of bio-imaging, anti-counterfeit and encryption and bio/chem sensors owing to their relatively easy synthesis, and the fact that most of them hold benign biocompatibility, environmental friendliness, hydrophilicity and low toxicity resulting from not containing conspicuous conjugations.

The clustering-triggered emission (CTE) mechanism can be utilized to rationalize the intrinsic luminescence from such atypical luminophores. However, since researches on this kind of luminescent material still remain to be promoted, a lot of plausible mechanisms have been proposed while no one of them can escape from controversy. In that scenario, a highly universal luminescent mechanism is desperately expected, which needs to be further investigated and generalized. Recently, there have already been multiple literatures relating unorthodox luminophores based on heteroatoms like N and O and electron-rich subunits like hydroxyl, amino, carboxyl, carbonyl, amide and so on. Nevertheless, researches based on atypical luminophores holding other electron-rich heteroatoms such as sulphur-, phosphorus- and halogen-containing nonconventional luminophores are seldomly reported. To further explore the emission mechanism of nonconventional luminophores, and to add luminophores containing these uncommon elements into existing theories, we here in this thesis, under the guidance of CTE mechanism, chose electron-rich halogen- and sulphur-containing luminophores as research objects and subsequently selected or synthesized a series of small molecules or polymers to explore whether these materials will behave nonconventional luminescent characters. Plus, through researches on the chosen halogen- and sulphur-containing small molecules and polymers, we further testified the rationality of CTE mechanism and its significant guidance role in photoluminescent molecule design. Below please find the main research contents in this thesis.

(1) In emission of nonconventional luminophores, clusters play a significant role as the emissive center. To effectively form clusters of chromophores, a through-space conjugation (TSC)

network and diverse intra- and intermolecular interactions to connect electron-rich moieties are necessary. Hydrogen bonds, chalcogen bonds, ionic and dipole-dipole interactions are representatives to form such a TSC network. Inspired by these results, as a relatively unexploited noncovalent bond, whether halogen bond (XB) can be utilized in the field of nonconventional luminescence is taken into our consideration for its properties as a strong ($5 - 180 \text{ kJ mol}^{-1}$) and directional interaction. Different from other noncovalent bonds (e.g. hydrogen bond) that only work as connections to shorten proximity among chromophores to form clusters and thus facilitate TSC and emission, halogen units can also compose emissive clusters by their own as the source of luminescence for their n-electron-rich character. Plus, adequate n-electrons held by halogens are qualified to offer favorable conditions for phosphorescence emission, due to their promotion to spin-orbit coupling (SOC) and succedent intersystem crossing (ISC) process. Unfortunately, there has been no research where halogen clusters act as emissive source while all relating investigations mainly focus on amplification of luminescence via XBs up to now. However, according to CTE mechanism, halogen clusters are supposed to be emissive. To verify our conjecture and prevent interference from other varieties of clusters, we here introduced four commercially available haloalkanes with simple molecular components as model halogen-containing atypical luminophores, namely hexachloroethane (HCE), pentaerythrityl tetrachloride (PERTC), pentaerythrityl tetrabromide (PERTB) and tetrabromomethane (TBM), and all of them have been purified and prepared as single crystals.

During the investigations on these haloalkanes, surprisingly, we observed weak but visible fluorescence from their single crystals, despite how unlikely it seems that they are emissive with such unconjugated structures. Meanwhile, although cannot be captured by naked eyes and digital cameras, truly existing room temperature phosphorescence (RTP) was detected by the spectrometer, along with different lifetimes at various λ_{ems} . The occurrence of RTP is supposed to be ascribed to highly promoted spin-orbit coupling (SOC) and intersystem crossing (ISC) process due to the presence of multiple halogen atoms and clusters. However, such weak and short RTP should also be attributed to the existence of too many halogen atoms in the emissive centers, because excessive heavy atom effect and n electrons lead to immoderate SOC and ISC process. Upon cooling down to 77 K, the fluorescence and phosphorescence of the haloalkane single crystals were greatly promoted, while the lifetime of phosphorescence was also prolonged, owing to enhanced conformational rigidity, which can restrain nonradiative decay of molecules. Plus, phosphorescence emission spectra ($t_d = 0.1 \text{ ms}$) with different excitation wavelength and at different temperature were subsequently performed, respectively. We surprisingly found that the triplet state luminescence (phosphorescence) exhibited a dual tunability with the change of excitation wavelength and temperature, which broadly provided potential smart applications in the field of optoelectronics and bio-imaging. Also, we further proceeded single crystal analysis of HCE and TBM, as well as theoretical calculation of electron cloud dispersity of them. The results of single crystal analysis uncovered the presence of ample halogen bonds and theoretical calculation gave rational illustrations to the coexistence of multiple emissive centers (clusters).

(2) According to the CTE mechanism, the formation of clusters of isolated chromophores with π and/or n electrons is essential for the emission. Therefore, to design new nonconventional luminophores, the introduction of such groups is necessary. The sulphur (S) atom is thus a promising candidate owing to its electron-rich nature. Compared with oxygen, it also has some attractive properties like larger atomic radius, wider electron cloud and multiple oxidation

channels. However, there are few reports regarding nonconventional luminophores involving the sulphur moiety, let alone their post-functionalization. Herein, following the CTE concept, in the hope of fabricating S-containing luminophores, we synthesized a kind of polythioether (**P1**) by Michael polyaddition. The subsequent oxidation of **P1** results in polysulfoxide (**P2**) and polysulfone (**P3**). All three polymers were carefully characterized and their photophysical properties were thoroughly investigated. After the synthesis work, corresponding ^1H NMR, ^{13}C NMR, GPC and FT-IR characterizations were performed to certify the success of our design and synthesis as well as the purity of as-prepared polymers.

The photophysical properties of **P1**/DMF solution were firstly characterized, showing obvious concentration-enhanced emission, in which concentrated solutions emit stronger luminescence than that of diluted ones, while **P1** solid powder exhibited much stronger emission than the most concentrated solution. This result and subsequent λ_{ex} -dependent luminescence phenomena together proved the accuracy of CTE mechanism. After that, **P1** solid powder at 77 K was investigated, showing highly enhanced fluorescence and persistent green phosphorescence. This cryogenic experiment indicated that low temperature could assist to rigidify conformation, which would decrease nonradiative energy dissipation and lead to promoted luminescence. After controllable oxidation, **P2** and **P3** were acquired, whose solid powders exhibited much stronger emission under UV irradiation than that of **P1**. Plus, with the increase of oxidation extent, the emission was gradually boosted. The results indicate that more efficient emission can be achieved through oxidation. Such a trend is also observed in their concentrated solutions. The significant photoluminescence increase should be ascribed to the extension of the through bond conjugation of sulphur-bearing units and the enhancement of intra- and intermolecular through space electronic interactions in clusters. Furthermore, through the oxidation of **P1** at different extents, we can regulate the optimal emission maximum of the polymers from ultraviolet to visible light, which may provide an alternative approach to modulating the emission of nonconventional luminophores. Moreover, the **P1**/DMF solution was also used as fluorescent probe to PA explode detection, which finally demonstrated a sensitive dual linear trend of fluorescence quench by PA. These results not only indicate the feasibility of designing new nonconventional luminophores based on the CTE mechanism, but also in turn verify the rationality of the mechanism. Furthermore, despite it not being a prerequisite for the emission of nonconventional luminogens, oxidation provides a strategy for adjusting the photoluminescence efficiency and emission wavelength of sulphur-containing systems.