

# 一种吡啶基氟硼化合物的荧光性能研究\*

李浩宇, 田佳壮, 高树林, 杨艳华\*\*

(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

**[摘要]** 吡啶基团由于优异的光学性能, 已被广泛用于构筑新型荧光分子. 本文以吡啶-2-羧酸甲酯为原料, 对吡啶基团的 N1 位点进行结构化修饰, 制备一种吡啶基氟硼化合物, 并对其进行了光学性能测试. 结果表明, 前线轨道电荷分布的分离以及扭曲的非共面空间构型, 是该化合物具有分子内电荷转移特性和聚集诱导发光性能的主要原因. 固体粉末的力致荧光行为源于分子堆积模式在晶型与非晶型间的转变.

**[关键词]** 吡啶基团; 氟硼化合物; 聚集诱导发光; 力致荧光行为

**[中图分类号]** O626.32; O622.6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2024)03-0088-06

**DOI:** 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2024.03.012

在众多具有优异光学性能和电荷特性的氮杂环化合物中, 吡啶类化合物被广泛应用于医学和生物制药领域. 由于吡啶基团是色氨酸的荧光探针, 因此, 吡啶类化合物可用于研究酶和蛋白质结构, 以及 $\alpha$ -螺旋抗癌肽的抗癌机制<sup>[1]</sup>. 东南大学钱鹰课题组将具有吡啶基团的吡啶部分引入含碘原子的氟硼二吡咯结构中, 由于碘原子的重原子效应, 致使单线态氧的量子产率升高, 可作为光动力治疗癌细胞的光敏剂, 具备低暗毒性和精确的溶酶体靶向等特点<sup>[2]</sup>. 美国北佛罗里达大学 Laali 课题组合成了 8 种含有吡啶基团的姜黄素类氟硼化合物. 研究显示, 该类化合物对 6 种人类结肠癌细胞系具有抗增殖性能, 且可显著降低 3 种多发性骨髓瘤细胞系的半抑制浓度, 在抑制癌细胞增殖和研究抑制机理方面具有潜在应用<sup>[3]</sup>. 此外, 吡啶由于其不饱和且富电子结构, 在非线性光学、细胞成像、太阳能电池和光电子材料等领域具有潜在应用<sup>[4]</sup>. 例如, 安徽师范大学焦丽娟课题组对吡啶基团的 N1、C2 和 C3 位点进行功能化修饰, 合成了 12 种苯并 [c, d] 吡啶基氟硼化合物, 此类化合物不仅具有良好的光稳定性和可调控的吸收/发射光学行为, 而且在新型荧光材料领域具有巨大的发展潜力<sup>[5]</sup>. 在前期的研究中, 课题组对吡啶基团的 C2 位点进行结构化修饰, 合成了一种具有三苯胺结构的吡啶基氟硼化合物, 研究表明, 该化合物不仅具有高对比度机械力致荧光变色行为, 而且在数据安全纸中可实现信息的可重写存储<sup>[6]</sup>. 这表明对吡啶基团的 N1、C2 和 C3 位点进行功能化结构修饰, 并引入氟硼核后, 可扩大分子的 Stokes 位移, 增加荧光产率和摩尔消光系数, 进一步提升材料的应用潜能<sup>[7]</sup>.

由于吡啶基团中 C-H 键的化学反应性和电子特性是不等价的, 在亲核性方面, C3 位点的活性最高, 其次是 C2 位点, C4、C5、C6 和 C7 位点的区域选择性很难实现. 因此, 大部分的研究聚焦于在 C3 和 C2 位点进行功能化修饰<sup>[8]</sup>, 而对 N1 位点的结构化修饰还很少被关注. 基于以上因素, 本文设计对吡啶-2-羧酸甲酯的 N1 位点进行结构化修饰, 合成一种吡啶基氟硼化合物, 探究其在不同极性有机溶剂和乙醇/水混合溶剂中的荧光性能, 以及固体粉末的力致荧光行为, 为吡啶基氟硼化合物的深度开发奠定基础.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

吡啶-2-羧酸甲酯 (98%)、碳酸钾 (99%)、三氟化硼乙醚 (98%) 和三乙胺 (99.5%), 购自上

\* [收稿日期] 2023-10-20

[作者简介] 李浩宇, 男, 江苏泰州人, 昆明学院在读本科生, 研究方向为光电功能材料.

\*\* [通信作者] 杨艳华, 男, 云南昆明人, 昆明学院副教授, 博士, 研究方向为光电功能材料, E-mail: yh\_yangkmu@126.com.

[基金项目] 云南省“兴滇英才支持计划”青年人才专项项目 (ZX20230278); 云南省教育厅科学研究基金研究生项目 (2024Y757).

海麦克林生化科技股份有限公司; 对氟硝基苯 (98%) 和还原性铁粉 (98%) 购自上海毕得医药科技股份有限公司; 3, 5-二叔丁基水杨醛 (98%) 购自上海皓鸿生物医药科技有限公司; 商用二氯甲烷经氯化钙常压蒸馏制备无水二氯甲烷, 合成用有机试剂为化学纯, 测试用有机试剂为光谱级。

BrukerAvance II-400 型核磁共振仪和天光新光学 RY-1G 型熔点仪分别测试化合物的核磁共振图谱和熔点; 岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计和安捷伦 CaryEclipse 型荧光分光光度计分别测试化合物的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱, 测试的化合物浓度为  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L; Bruker D2 PHASER 型 X 射线衍射仪测试固体的 XRD 花样; Gaussian 09 软件包在 B3LYP/6-31G 水平对化合物进行量子化学计算。

## 1.2 实验步骤

实验合成路线如图 1 所示, 吡啶-2-羧酸甲酯与对氟硝基苯经酰胺化反应合成硝基化合物, 此时  $-OCH_3$  基团化学位移 ( $\delta$ ) 位于 3.75。经铁粉还原为氨基化合物后,  $-OCH_3$  基团和  $-NH_2$  基团的  $\delta$  分别位于 3.71 和 5.34。与 3, 5-二叔丁基水杨醛经亲核缩合生成席夫碱类化合物后,  $-NH_2$  基团的  $\delta$  消失,  $-N=CH-$  基团和  $-OH$  的  $\delta$  分别位于 9.10 和 13.86。与三氟化硼乙醚经配位反应生成吡啶基氟硼化合物后,  $-OH$  基团的  $\delta$  消失。详细合成步骤及核磁表征数据如下所示。

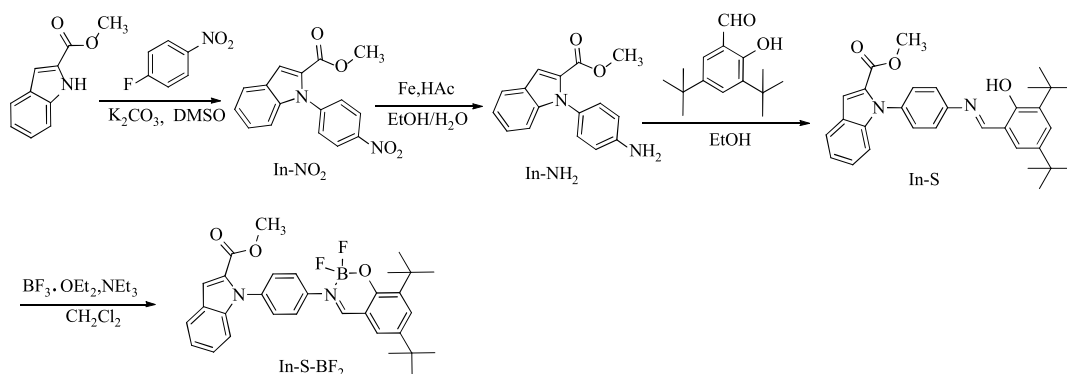


图 1 化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 的合成路线

### 1.2.1 1-(4-硝基苯基)-1H-吡啶-2-羧酸甲酯(In-NO<sub>2</sub>)的合成

100 mL 三口烧瓶中依次加入吡啶-2-羧酸甲酯 (1.75 g, 10 mmol)、对氟硝基苯 (1.48 g, 10.5 mmol)、碳酸钾 (4.14 g, 30 mmol) 和二甲基亚砜 (60 mL), 100 °C 下反应 10 h。冷却至室温, 倒入蒸馏水 (100 mL) 中搅拌, 抽滤。柱层析提纯 (淋洗剂: 乙酸乙酯/正己烷 (V/V) = 3/40) 得 1.57 g 化合物 In-NO<sub>2</sub> (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 产率 53%, 熔点 138 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  8.41 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 2H, ArH), 7.83 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.75 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.57 (d,  $J$  = 0.4 Hz, 1H, ArH), 7.38 ~ 7.34 (dt,  $J$  = 1.2 Hz, 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.28 ~ 7.24 (dt,  $J$  = 0.8 Hz, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.20 (dd,  $J$  = 0.8 Hz, 8.4 Hz, 1H, ArH), 3.75 (s, 3H,  $-OCH_3$ )。<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  161.17, 146.97, 144.11, 139.89, 129.46, 128.68, 126.83, 126.63, 124.91, 123.32, 122.43, 113.26, 111.45, 52.36。

### 1.2.2 1-(4-氨基苯基)-1H-吡啶-2-羧酸甲酯(In-NH<sub>2</sub>)的合成

100 mL 三口烧瓶中依次加入化合物 In-NO<sub>2</sub> (1.48 g, 5 mmol)、乙醇 (40 mL) 和蒸馏水 (20 mL), 升温至 60 °C 时加入还原性铁粉 (1.12 g, 20 mmol) 和醋酸 (4 mL), 80 °C 下反应 10 h。冷却至室温, 二氯甲烷 (3 × 80 mL) 萃取, 收集有机层, 氨水调节 pH 为碱性, 过滤, 收集滤液, 旋除溶剂。柱层析提纯 (淋洗剂: 乙酸乙酯/石油醚 (V/V) = 1/4) 得 0.9 g 化合物 In-NH<sub>2</sub> (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 产率 67.7%, 熔点 129 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.74 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.37 (d,  $J$  = 0.8 Hz, 1H, ArH), 7.28 (dt,  $J$  = 1.2 Hz, 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.17 (dt,  $J$  = 0.8 Hz, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.04 (dd,  $J$  = 0.8 Hz, 8.4 Hz, 1H, ArH), 6.97 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, ArH), 6.68 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, ArH), 5.34 (s, 2H,  $-NH_2$ ), 3.71 (s, 3H,  $-OCH_3$ )。<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  161.78, 146.26, 141.05, 129.11, 128.85, 128.71, 125.91, 125.23, 122.30, 121.00, 115.20, 111.72, 110.92, 51.58。

1.2.3 1-(4-((3,5-二叔丁基-2-羟基亚苄基)氨基)苯基)-1*H*-吡啶-2-羧酸甲酯(In-S)的合成  
 氮气保护下,50 mL三口烧瓶中依次加入化合物 In-NH<sub>2</sub> (0.532 g, 2 mmol)、3,5-二叔丁基水杨醛 (0.45 g, 1.92 mmol) 和乙醇 (25 mL),升温至 80 °C 反应 10 h.冷却至室温,旋除溶剂,柱层析提纯(淋洗剂:乙酸乙酯/石油醚(V/V)=1/30)得 0.68 g 化合物 In-S (C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),产率 73.5%,熔点 166 °C.<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.86 (s, 1H, -OH), 9.10 (s, 1H, -CH=N-), 7.81 (d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 7.62 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.56 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 7.49~7.44 (m, 4H, ArH), 7.35 (t, *J*=7.2 Hz, 1H, ArH), 7.24 (t, *J*=7.2 Hz, 1H, ArH), 7.13 (d, *J*=8.8 Hz, 1H, ArH), 3.74 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 166.30, 161.24, 158.08, 147.69, 140.75, 140.45, 136.80, 136.35, 129.27, 128.84, 128.31, 128.06, 126.30, 126.27, 123.07, 122.51, 121.90, 118.80, 111.92, 111.65, 52.18, 35.14, 34.43, 31.75, 29.76.

1.2.4 1-(4-(6,8-二叔丁基-2,2-二氟-2*H*-2λ<sup>4</sup>,3λ<sup>4</sup>-苯并[e][1,3,2]氧杂硼烷-3-基)苯基)-1*H*-吡啶-2-羧酸甲酯(In-S-BF<sub>2</sub>)的合成

50 mL三口烧瓶中依次加入化合物 In-S (0.487 g, 1 mmol)、无水二氯甲烷 (25 mL) 和三乙胺 (1 mL, 7.2 mmol),室温下搅拌 10 min 后,滴加三氟化硼乙醚溶液 (1 mL, 7.9 mmol),继续搅拌 24 h.饱和碳酸氢钠溶液 (4×60 mL) 萃取,收集有机层,旋除有机溶剂.柱层析提纯(淋洗剂:乙酸乙酯/石油醚(V/V)=1/10)得 0.15 g 化合物 In-S-BF<sub>2</sub> (C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),产率 28.3%,熔点 244 °C.<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.53 (s, 1H, -CH=N-), 7.77~7.71 (m, 4H, ArH), 7.50~7.47 (m, 3H, ArH), 7.35~7.31 (m, 1H, ArH), 7.30 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 7.25~7.21 (m, 1H, ArH), 7.19 (dd, *J*=0.8 Hz, 8.4 Hz, 1H, ArH), 3.81 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 163.30, 160.63, 156.40, 141.68, 140.90, 139.47, 138.65, 138.05, 133.79, 128.22, 127.38, 125.24, 124.98, 123.20, 121.59, 120.65, 114.66, 111.36, 110.39, 50.76, 34.24, 33.32, 30.16, 28.31.<sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ -134.92, -134.98.

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

从图2可知,化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 主要有两个吸收带,分别位于 290 nm 和 380 nm 附近,其中,前者主要由共轭体系中的 π-π\* 跃迁引起,后者主要源于作为电子受体的氟硼部分与作为电子供体的吡啶基团间的电荷跃迁.此外,随着正己烷、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜等有机溶剂极性的增加,π-π\* 跃迁的吸收峰依次出现在 288, 292, 294, 295 nm,表明随着溶剂极性的增加,溶剂化作用使激发态能量降低,基态与激发态间的能垒下降,导致 π-π\* 跃迁吸收峰逐渐红移.而长波方向的吸收峰依次出现在 385, 382, 376, 378 nm,即溶剂极性增加,吸收峰蓝移,具有分子内电荷跃迁的特征.如图3所示(激发波长 400 nm),随着有机溶剂极性的增加,最大发射波长依次出现在 489, 493, 496, 498 nm,且荧光发射峰峰形基本保持不变,表明 π 电子离域程度随溶剂极性增加而变大,导致基态与激发态间的能带宽度变窄,位于激发态的 π 电子经辐射跃迁返回基态时辐射波长变大,导致荧光发射光谱红移<sup>[9]</sup>.

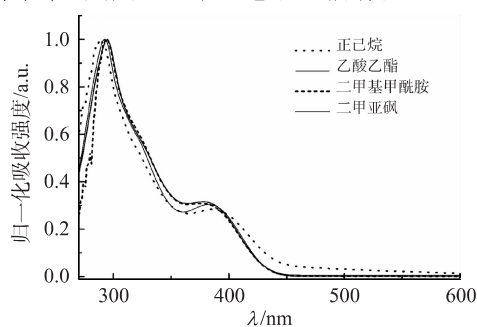


图2 化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱

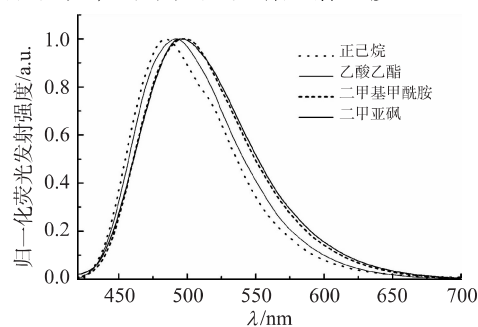


图3 化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 在不同极性溶剂中的荧光发射光谱

为了更好地理解化合物  $\text{In-S-BF}_2$  在不同极性溶剂中的溶剂效应, 以有机溶剂的取向极性参数 ( $\Delta f$ ) 为横坐标, Stokes 位移 ( $\Delta\nu_{st}$ ) 为纵坐标, 通过线性拟合, 绘制 Lippert-Mataga 曲线. 从图 4 可知, 两者的线性相关度为 0.786 54, 表明化合物与溶剂分子间的偶极-偶极相互作用对荧光位移与溶剂依赖的相关性较小, 分子内电荷转移特征较弱.

## 2.2 聚集诱导发射特性

将化合物  $\text{In-S-BF}_2$  溶解于良溶剂乙腈和不良溶剂蒸馏水的混合溶剂中, 探究其聚集诱导发射特性, 荧光发射测试结果如图 5 所示 (激发波长 365 nm). 从图中可知, 含水量 ( $f_w$ ) 在 60% 以下时, 溶液的发射强度很弱, 这是由于溶液中的  $\text{In-S-BF}_2$  分子较为分散, 分子内的 C-C 单键自由旋转过程经激发态非辐射跃迁弛豫, 削弱了荧光发射强度<sup>[10]</sup>. 当  $f_w$  进一步增加时, 分散在溶液中的分子逐渐团簇在一起, 形成聚集体, 产生分子内旋转受限效应, 荧光发射增强, 表现出典型的聚集诱导发射特性. 如图 6 所示, 当  $f_w$  大于 90% 时, 发射强度下降, 这是由于不良溶剂水的增加, 使得快速聚集的  $\text{In-S-BF}_2$  分子和内部分子的屏蔽效应导致的<sup>[11]</sup>.

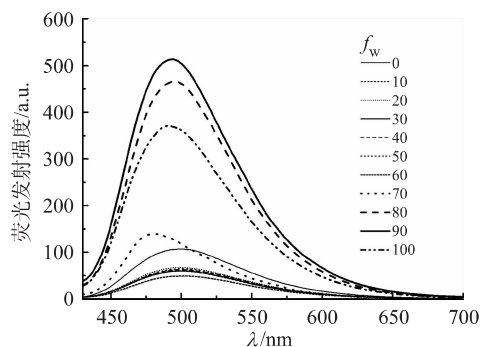


图 5 化合物  $\text{In-S-BF}_2$  在不同比例乙腈/水混合溶剂中的荧光发射光谱

为更好地说明化合物  $\text{In-S-BF}_2$  在乙腈/水混合溶剂中的聚集行为, 测试了其紫外-可见吸收光谱, 结果如图 7 所示. 从图中可知, 当  $f_w$  小于 60% 时, 吸收峰峰形保持不变, 表明在混合溶剂中,  $\text{In-S-BF}_2$  分子以独立的单分子形式存在. 当  $f_w$  达到 70% 时, 吸收尾部上移, 且  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收峰强度下降, 这表明聚集体纳米颗粒已经形成, 产生的聚集体导致溶液的透光率下降.

## 2.3 固体力致荧光行为

由于化合物  $\text{In-S-BF}_2$  具有聚集诱导发射特性和非共面分子结构, 且淡黄色固体粉末在 365 nm 紫外灯下显示绿色荧光, 测试其力致荧光行为. 如图 8 所示 (激发波长 365 nm), 研磨前固体粉末的发射波长位于 491 nm, 研磨 30 min 后, 发射波长红移至 497 nm, 固体发光颜色无明显变化. 用二氯甲烷蒸气熏蒸 20 s 后, 发射波长返回至 492 nm 处. 以上结果表明, 化合物固体粉末具有可逆的力致荧光行为.

为了探究化合物  $\text{In-S-BF}_2$  的力致荧光行为, 测试了研磨前、研磨后和熏蒸后的 XRD 花样, 结果如图 9 所示. 从图中可知, 研磨前的 XRD 花样显示一些尖锐且明显的衍射峰, 表明固体粉末中的分子具有有序的

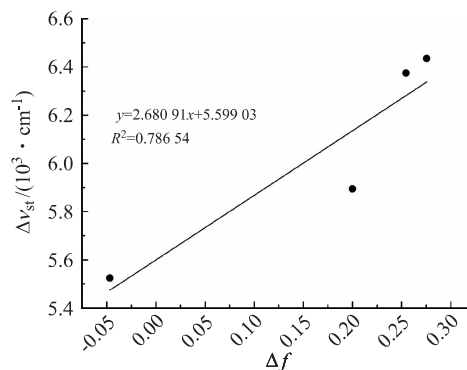


图 4 化合物  $\text{In-S-BF}_2$  在不同极性溶剂中的 Lippert-Mataga 曲线

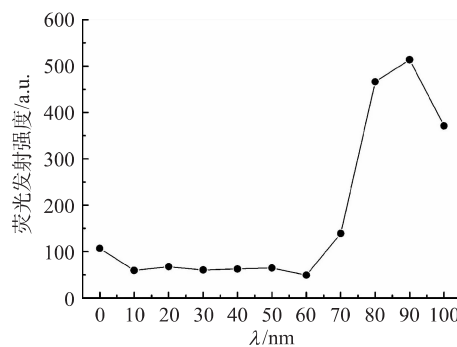


图 6 化合物  $\text{In-S-BF}_2$  在不同比例乙腈/水混合溶剂中的荧光强度

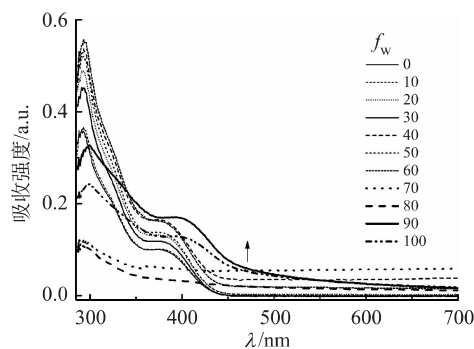


图 7 化合物  $\text{In-S-BF}_2$  在不同比例乙腈/水混合溶剂中的紫外-可见吸收光谱

晶相排列特征. 研磨后, 衍射峰强度下降或消失, 表明分子的有序排列被机械力破坏, 呈现无序的非晶相排列. 熏蒸后, 衍射峰恢复至初始状态, 表明分子的排列恢复至有序的晶相排列. 测试结果表明, 固体粉末分子在有序晶相与无序非晶相间的相变转化, 是力致荧光行为产生的主要原因.

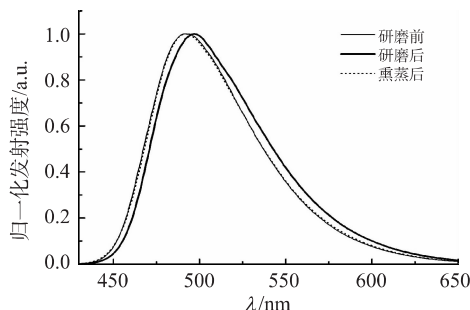


图8 化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 固体粉末的力致荧光行为测试

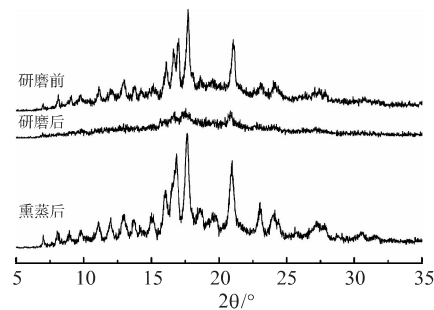


图9 化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 固体粉末在研磨前、研磨后和熏蒸后的 XRD 花样

### 2.4 量子化学计算结果

为了更好地理解化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 的光学性能, 对其进行量子化学计算, 结果如图 10 所示. 从图 10 (a) 可知, 在前线分子轨道中 (HOMO: 电子占据最高分子轨道, LUMO: 电子未占据最低分子轨道), HOMO 能级的电子云主要分布在吡啶基团, LUMO 能级的电子云主要分布在氟硼核周围及酰亚胺部分, 两个能级的电子云分布区域分离, 有利于分子内电荷跃迁的形成, 这与图 2 的实验结果相符. 从图 10 (b) 可知, 吡啶基团的氮杂环与桥连苯基间的二面角为 120.8°, 桥连苯基与氟硼核平面间的二面角为 41.8°, 且叔丁基团和羧酸甲酯中的甲基基团与相邻的苯基都不在同一平面, 使得分子具有非共面的扭曲构型, 这样的分子构象有利于聚集诱导发光的产生, 这与图 5 的实验结果相符. 从图 10 (c) 可知, 无论是基态还是激发态, 正静电势 (颜色较浅) 表面贯穿于整个分子平面, 负静电势 (颜色较暗部分) 主要位于氟硼核及羧酸甲酯中的羰基基团. 而 LUMO 能级的电子云没有分布在羧酸甲酯部分, 说明羧酸甲酯的吸电子特性比氟硼核部分弱. 基态和激发态的偶极矩 ( $\mu$ ) 分别为 5.37 D 和 7.92 D, 表明基态和激发态的分子极性变化不大, 固体粉末力致荧光发射波长变化较小, 这与图 8 的实验结果相符.

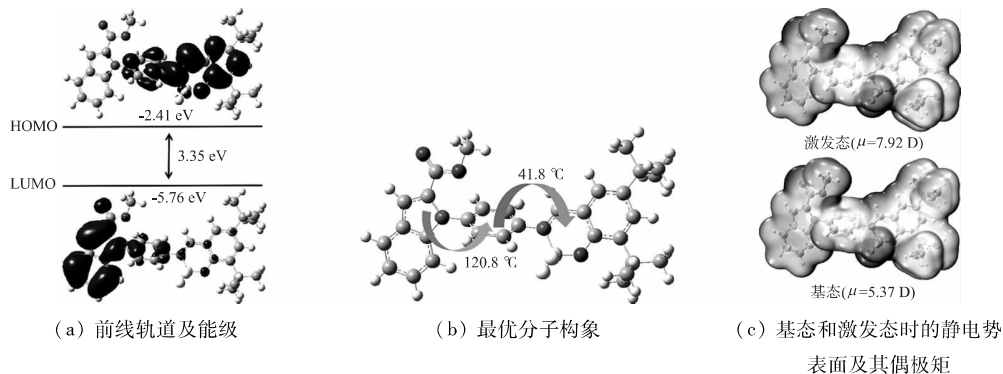


图 10 化合物 In-S-BF<sub>2</sub> 的量子化学计算结果

### 3 结论

本文对吡啶-2-羧酸甲酯的 N1 位点进行结构化修饰, 经酰胺化反应、还原反应、亲核缩合反应和配位反应合成一种吡啶基氟硼化合物, 并通过核磁氢谱和碳谱进行表征. 通过光学性能测试, 可以得出以下结论:

1) 该化合物在不同极性的有机溶剂中具有分子内电荷转移过程, 这主要由于前线轨道分离的电荷分布导致. 而溶质分子与溶剂分子间的偶极-偶极相互作用对荧光位移与溶剂依赖的相关性较小, 导致分子内电荷转移效应较弱.

2) 扭曲空间构型使分子在含水量为 70% 的乙腈/水混合溶剂中形成聚集体, 产生聚集诱导发光行为.

3) 在外力刺激下, 固体分子的堆积模式由晶型转变为非晶型是力致荧光行为产生的原因. 而基态与

激发态间偶极矩差距较小, 导致其力致荧光发射变化不大.

与前期的荧光化合物相比<sup>[9,12]</sup>, 该化合物不仅具有优异的聚集诱导发光性能, 固体粉末显示可逆的力致荧光行为, 在应力作用下的荧光感测领域具有潜在应用.

### [参考文献]

- [1] YOUNIS O, ORABI E S, KAMAL A M, et al. Aggregation-induced emission with white, green, or blue luminescence from biologically-active indole derivatives [J]. *Optical Materials*, 2020, 100: 109713.
- [2] LIU M, WANG C, QIAN Y. Novel indole-BODIPY photosensitizers based on iodine promoted intersystem crossing enhancement for lysosome-targeted imaging and photodynamic therapy [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45 (38): 18082-18089.
- [3] BABAHAN I, OZMEN A, AKSEL M, et al. A novel bidentate ligand containing oxime, hydrazone and indole moieties and its  $\text{BF}_2^+$  bridged transition metal complexes and their efficiency against prostate and breast cancer cells [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34 (7): 5632.
- [4] LAFZI F, TASKESENLIGIL Y, CANIKURBEY B, et al. Four-winged propeller-shaped indole-modified and indole-substituted tetraphenylethylenes: greenish-blue emitters with aggregation-induced emission features for conventional organic light-emitting diodes [J]. *ACS Omega*, 2022, 7 (48): 44322-44337.
- [5] CHENG C, GAO N, YU C, et al. Diversity-oriented facile access to highly fluorescent membrane-permeable benz [c, d] indole N-heteroarene  $\text{BF}_2$  dyes [J]. *Organic Letters*, 2015, 17 (2): 278-281.
- [6] XU M C, TIAN J Z, YANG Y H, et al. Reversible mechanofluorochromic and data security protection of a triphenylamine-based difluoroboron luminescent compound [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2022, 43 (5): 1824-1831.
- [7] 梁芮, 周昊, 谭帅, 等. 吲哚基氟硼化合物的研究进展 [J]. *云南化工*, 2023, 50 (4): 11-14.
- [8] BHATTACHARJEE P, BORA U. Organocatalytic dimensions to the C-H functionalization of the carbocyclic core in indoles: a review update [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2021, 8 (10): 2343-2365.
- [9] 张帮翠, 陈艳琴, 窦思虎, 等. 一种含有咪唑基团的荧光化合物光学性能研究 [J]. *昆明学院学报*, 2022, 44 (6): 65-59.
- [10] CHEN Y, ZHOU Y B, WANG Z Q, et al. Enhanced mechanofluorochromic properties of 1, 4-dihydropyridine-based fluorescence molecules caused by the introduction of halogen atoms [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21 (29): 4258-4266.
- [11] LIU X, YANG J, LIU H, et al. Pyromellitic diimide-based luminophors: Tunable aggregation-induced emission (AIE) and reversible mechanofluorochromism characteristics [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2021, 417: 113344.
- [12] 朱鹏, 陈艳琴, 钱涵, 等. 酮肟化合物与酰胺衍生物的合成及光谱学性能研究 [J]. *昆明学院学报*, 2023, 45 (3): 58-62.

## Research on the Fluorescence Properties of a Novel Indole-based Difluoroboron Compound

LI Haoyu, TIAN Jiazhuang, GAO Shulin, YANG Yanhua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

**Abstract:** Indole group has been widely used to construct novel fluorescent molecules due to its excellent optical property. In this paper, a novel indole-based difluoroboron compound was prepared by structurally modifying the N1 site of indoline-2-carboxylic acid as raw material, and its optical property was tested. The result showed that the separation of frontier orbital charge distribution and the twisted non-coplanar spatial configuration were the main reasons for the intramolecular charge transfer and aggregation-induced emission properties. The mechanofluorochromic behavior of solid powders originated from the transition of molecular stacking modes between crystalline and amorphous phases.

**Key words:** indole group; difluoroboron compound; aggregation-induced emission; mechanofluorochromic behavior

(责任编辑: 陈伟超)