

功能材料

两亲 Cu-氮杂亚甲基二吡咯染料 J-聚集体 纳米片的制备及表征

赵明瑶, 张勇杰, 苏军军, 潘宏斐, 陈志坚*

(天津大学 化工学院, 天津 300350)

摘要:以含两条十二烷氧基疏水链的氮杂亚甲基二吡咯(ADP)和含两条聚乙二醇亲水链的ADP为配体与Cu(II)络合,合成了一种两亲性Cu(II)-ADP配合物(染料I),通过¹H NMR、MS及元素分析仪确认了其化学结构,采用UV-Vis、AFM、TEM、小角X射线散射仪对染料I聚集体的形貌和结构进行了表征。结果表明,染料I在乙醇/水混合溶剂中自组装形成J-聚集体,最大吸收峰发生89 nm的红移。染料I聚集体呈现二维纳米片形貌,并以双分子层形式进行堆积。

关键词:功能染料; J-聚集体; 分子自组装; 氮杂亚甲基二吡咯; 纳米片; 功能材料

中图分类号: TB383.1; TQ610.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2024)05-1001-07

Preparation and characterization of J-aggregates nanosheets based on amphiphilic Cu-azadipyrrromethene dye

ZHAO Mingyao, ZHANG Yongjie, SU Junjun, PAN Hongfei, CHEN Zhijian*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: An amphiphilic Cu(II)-azadipyrrromethene (ADP) complex (dye I) was designed and synthesized from coordination of one ADP ligand containing two hydrophobic dodecyloxy chains and one ADP ligand containing two hydrophilic poly ethylene glycol chains with Cu(II). Dye I was then characterized by ¹H NMR, MS, and elemental analyzer for chemical structure confirmation, while dye I aggregates were further evaluated by UV-Vis, AFM, TEM and small angle X ray scatterer for morphology and structure analysis. The results indicated that the dye I self-assembled into J-type aggregates in ethanol/water with the maximum absorption peak redshifted 89 nm. Moreover, the dye I aggregates exhibited a two-dimensional nanosheet morphology and was stacked in bilayer form.

Key words: functional dyes; J-aggregates; molecular self-assembly; azadipyrrromethene; nanosheets; functional materials

氮杂亚甲基二吡咯(ADP)是一类在可见光到近红外(NIR)区域具有强吸收的功能染料,同时也是一类双齿配体^[1]。利用ADP与含硼基团或金属离子配体,可构建多种功能染料。例如:将ADP配体与BF₂基团螯合可合成氮杂氟硼二吡咯(aza-BODIPY)染料^[2],这类染料由于其出色的近红外吸收和荧光特性以及有趣的聚集行为^[3-5],被广泛应用于荧光探针^[6-7]、光声成像^[8]、光热治疗^[9]等领域。此外,将ADP与金属进行配位得到含有大π共

轭平面的金属有机配合物也得到越来越多的关注^[10-12]。GAMACHE等^[10]报道的ADP-金属配合物表现出强的近红外吸收,其吸收谱带可达1100 nm。另外,DISCIPIO等^[11]研究发现,一些ADP-金属配合物具有电子受体的性质,可作为有机太阳能电池中的非富勒烯n型半导体,在太阳能转换方面具有应用潜力。尽管多种ADP金属络合物染料已被报道,但此类染料的超分子聚集性质尚未得到充分的研究,而此类研究对于染料的应用至关重要^[13]。

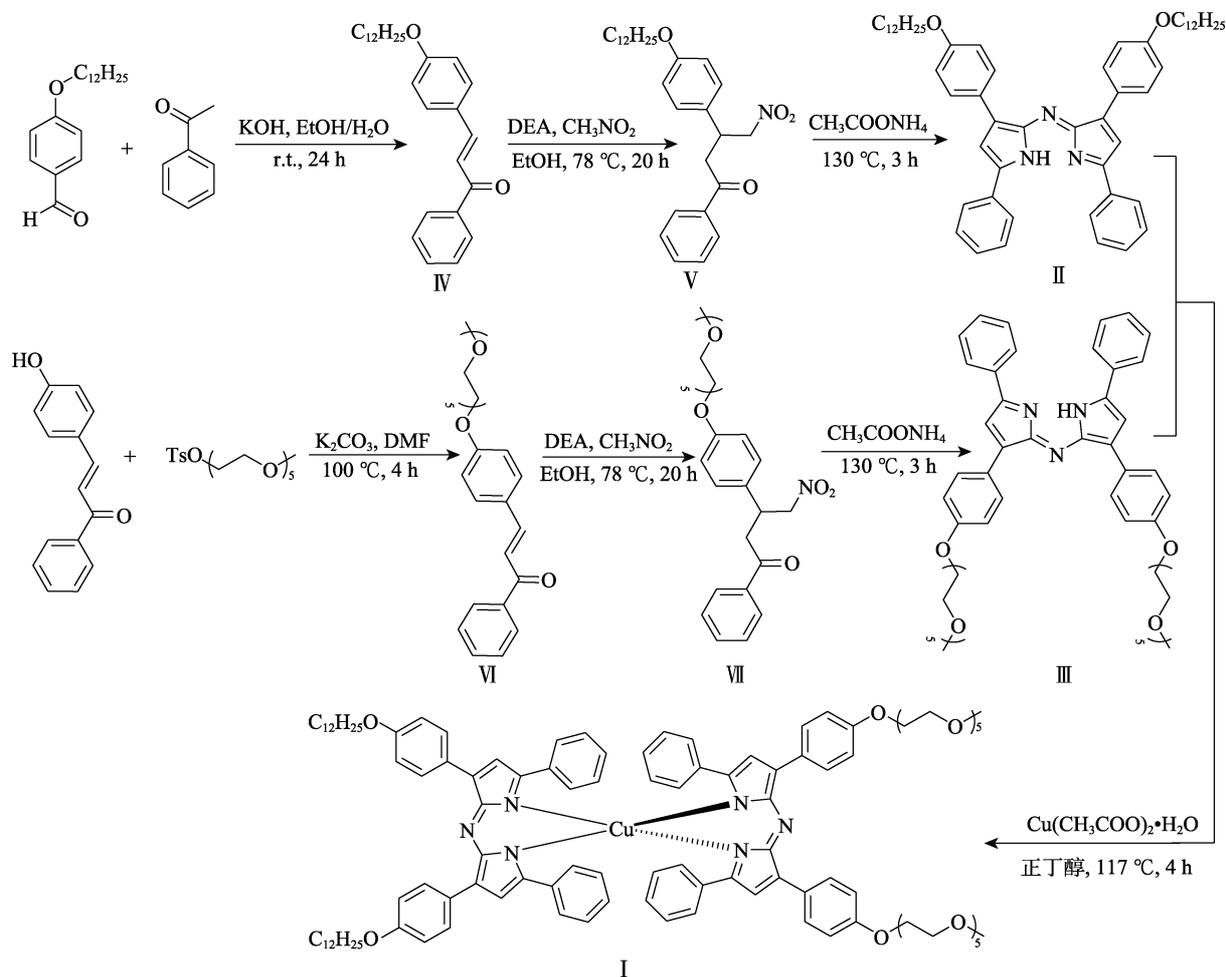
收稿日期: 2023-07-06; 定用日期: 2023-07-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230550

基金项目: 国家自然科学基金项目(92056115)

作者简介: 赵明瑶(1998—),女,硕士生, E-mail: my_zhao213@tju.edu.cn. 联系人: 陈志坚(1972—),男,教授, E-mail: zjchen@tju.edu.cn.

本文拟将含两条疏水十二烷氧基链的 ADP 配体和含两条聚乙二醇亲水链的 ADP 配体与 Cu(II) 进行配位, 合成一种新型两亲性 Cu(II)-ADP 配合物近红

外染料 I, 通过 $^1\text{H NMR}$ 、MS 及元素分析等对其化学结构进行表征, 并研究其光谱性质以及在乙醇/水混合溶剂中的自组装性质。染料 I 的合成路线如下所示。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙酮、二乙胺 (DEA)、硝基甲烷、乙酸铵、1-溴十二烷, AR, 天津希恩生化科技有限公司; KOH、 K_2CO_3 、 MgSO_4 , AR, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (质量分数 98%), 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 无水乙醇、二氯甲烷、正己烷、四氢呋喃、正丁醇、乙腈、甲苯、乙酸乙酯、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), GR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氘代氯仿, AR, 青岛腾龙科技有限公司; 去离子水, 天津江天化工技术股份有限公司; 柱层析硅胶 (300~400 目), 青岛海洋化工厂分厂; 对十二烷氧基苯甲醛、4-羟基查尔酮、聚五乙二醇单甲醚对甲苯磺酸酯均按照文献[14-16]方法合成。

AVANCE III HD 全数字化超导核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; MicrOTOF-Q II 液相色谱-高分辨四极杆飞行时间串联质谱联用仪、Dimension

icon 型原子力显微镜, 美国 Bruker Daltonics 公司; Agilent Varian Cary 300 型紫外-可见分光光度计, 美国 Agilent 公司; JEM-1400Flash 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; SmartLab 型小角 X 射线散射仪, 日本 Rigaku 公司; Vario EL CUBE 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司。

1.2 合成方法

以对十二烷氧基苯甲醛与苯乙酮为原料, 经过羟醛缩合反应合成了 4-十二烷氧基查尔酮 (IV), IV 与硝基甲烷在碱性条件下进行迈克尔加成反应获得 1-苯基-3-(4-十二烷氧基苯基)-4-硝基-1-丁酮 (V), 硝基化合物 V 通过缩合反应制备得到 1,7-二(4-十二烷氧基苯基)-3,5-二苯基氮杂亚甲基二吡咯配体 (II), 通过类似的步骤可以得到 1,7-二[4-(3,6,9,12,15-五氧杂十六烷氧基)苯基]-3,5-二苯基氮杂亚甲基二吡咯配体 (III), 最后将 ADP 配体 II 和 III 与醋酸铜反应制备得到目标化合物 1,7-二(4-十二烷氧基苯基)-3,5-二苯基氮杂亚甲基二吡咯·1,7-

二[4-(3,6,9,12,15-五氧杂十六烷氧基)苯基]-3,5-二苯基氮杂亚甲基二吡咯合铜(II)染料(I)。

1.2.1 化合物IV的制备

将苯乙酮(12.02 g, 100 mmol)溶于无水乙醇(50 mL)中,向其中缓慢滴加KOH(22.40 g, 400 mmol)水溶液(30 mL),室温搅拌30 min。将对十二烷氧基苯甲醛^[14](29.04 g, 100 mmol)溶于无水乙醇(50 mL),缓慢滴加到反应体系中,室温反应24 h,生成大量沉淀,过滤除去溶剂得到粗产品。粗产品用水洗涤3次后,使用V(二氯甲烷):V(正己烷)=1:5的混合溶剂重结晶,室温下真空干燥24 h得到淡黄色固体粉末化合物IV(34.94 g),产率89%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.01 (s, 2H), 7.79 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.58 (m, 3H), 7.53 ~ 7.48 (m, 2H), 7.42 (d, J = 11.6 Hz, 1H), 6.93 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.86 ~ 1.74 (m, 2H), 1.52 ~ 1.40 (m, 2H), 1.35 ~ 1.24 (m, 16H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H)。

1.2.2 化合物V的制备

将化合物IV(7.85 g, 20 mmol)溶于无水乙醇(100 mL)中,随后依次加入硝基甲烷(6.10 g, 100 mmol)和二乙胺(7.31 g, 100 mmol),在78 °C搅拌20 h。减压蒸馏除去乙醇,使用二氯甲烷萃取,有机相用水洗涤3次,无水MgSO₄干燥后,减压蒸馏除去溶剂得到粗产品。粗产品使用柱层析进行分离,洗脱剂为V(二氯甲烷):V(正己烷)=1:2的混合溶剂,室温下真空干燥12 h得到橘黄色黏稠液体化合物V(8.52 g),产率94%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 7.90 (d, J = 10.5 Hz, 2H), 7.57 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.46 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 4.80 (dd, J = 12.2、6.7 Hz, 1H), 4.64 (dd, J = 12.1、8.1 Hz, 1H), 4.17 (m, 1H), 3.91 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 3.50 ~ 3.34 (m, 2H), 1.81 ~ 1.68 (m, 2H), 1.42 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 1.28 (d, J = 14.8 Hz, 16H), 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 3H)。

1.2.3 化合物II的制备

在圆底烧瓶中加入化合物V(4.54 g, 10 mmol)与乙酸铵(30.80 g, 400 mmol),加热至130 °C,反应3 h。使用二氯甲烷萃取,有机相用水洗涤3次,无水MgSO₄干燥后,减压蒸馏除去溶剂得到粗产品。粗产品使用柱层析进行分离,洗脱剂为V(二氯甲烷):V(正己烷)=1.0:1.5的混合溶剂,室温下真空干燥12 h得到蓝色固体化合物II(2.62 g),产率32%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.01 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.92 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 7.48 (m, 6H), 7.09 (s, 2H), 6.96 (d, J = 11.1 Hz, 4H), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 1.91 ~ 1.77 (m, 4H), 1.55 ~ 1.44 (m, 4H), 1.30 (m, 32H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H)。

1.2.4 化合物VI的制备

将4-羟基查尔酮^[15](11.20 g, 50 mmol)和K₂CO₃(16.56 g, 120 mmol)混合于DMF(20 mL)中,在氮气气氛下,加热至100 °C搅拌30 min。将聚五乙二醇单甲醚对甲苯磺酸酯^[16](20.30 g, 50 mmol)溶于无水DMF(20 mL),使用注射器缓慢滴加到反应体系中,反应混合物在100 °C反应4 h。使用二氯甲烷萃取,有机相用水洗涤3次,无水MgSO₄干燥后,减压蒸馏除去溶剂得到粗产品。粗产品使用柱层析进行分离,洗脱剂为V(乙酸乙酯):V(正己烷)=3:2的混合溶剂,室温下真空干燥12 h得到黄色黏稠液体化合物VI(20.88 g),产率91%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.01 (dd, J = 5.2、3.3 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.65 ~ 7.54 (m, 3H), 7.53 ~ 7.47 (m, 2H), 7.45 ~ 7.38 (m, 1H), 7.04 ~ 6.81 (m, 2H), 4.17 (dd, J = 11.7、6.7 Hz, 2H), 3.94 ~ 3.81 (m, 2H), 3.76 ~ 3.60 (m, 14H), 3.54 (dd, J = 5.7、3.6 Hz, 2H), 3.38 (d, J = 3.6 Hz, 3H)。

1.2.5 化合物VII的制备

将化合物VI(9.17 g, 20 mmol)溶于无水乙醇(100 mL)中,随后依次加入硝基甲烷(6.10 g, 100 mmol)和二乙胺(7.31 g, 100 mmol),在78 °C搅拌20 h。减压蒸馏除去乙醇,使用二氯甲烷萃取,有机相用水洗涤3次,无水MgSO₄干燥后,减压蒸馏除去溶剂得到粗产品。粗产品使用柱层析进行分离,洗脱剂为V(乙酸乙酯):V(正己烷)=2:1的混合溶剂,室温下真空干燥12 h得到橘黄色黏稠液体化合物VII(9.78 g),产率94%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 7.89 (t, J = 10.7 Hz, 2H), 7.57 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.44 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.93 ~ 6.79 (m, 2H), 4.79 (dd, J = 12.2、6.6 Hz, 1H), 4.69 ~ 4.57 (m, 1H), 4.22 ~ 4.12 (m, 1H), 4.08 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 3.83 (t, J = 4.1 Hz, 2H), 3.71 ~ 3.61 (m, 14H), 3.54 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 3.42 (dd, J = 13.8、8.8 Hz, 2H), 3.37 (s, 3H)。

1.2.6 化合物III的制备

在圆底烧瓶中加入化合物VII(5.20 g, 10 mmol)与乙酸铵(30.80 g, 400 mmol),加热至130 °C,反应3 h。使用二氯甲烷萃取,有机相用水洗涤3次,无水MgSO₄干燥后,减压蒸馏除去溶剂得到粗产品。粗产品使用柱层析进行分离,洗脱剂为V(二氯甲烷):V(甲醇)=30:1的混合溶剂,室温下真空干燥12 h得到蓝色固体化合物III(3.23 g),产率33%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.02 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.97 ~ 7.89 (m, 4H), 7.49 (m, 6H), 7.11 (s, 2H), 6.99 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 4.27 ~ 4.17 (m, 4H), 3.95 ~ 3.89 (m, 4H), 3.73 ~ 3.57 (m, 32H), 3.37 (s, 6H)。

1.2.7 染料 I 的制备

将化合物 II (113.94 mg, 0.12 mmol) 与化合物 III (98.18 mg, 0.12 mmol) 加入到 250 mL 的圆底烧瓶中, 加入正丁醇 (50 mL), 充分溶解。将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28.75 mg, 0.14 mmol) 溶于少量正丁醇中, 缓慢滴加到反应体系中, 117 °C 回流 4 h。减压蒸馏除去溶剂, 使用二氯甲烷萃取, 有机相用水洗涤 3 次, 无水 MgSO_4 干燥后, 减压蒸馏除去溶剂得到粗产品。粗产品使用柱层析进行分离, 洗脱剂为 $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{甲醇}) = 30 : 1$ 的混合溶剂, 室温下真空干燥 12 h 得到 76.85 mg 蓝色固体染料 I, 产率 35%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 8.50 ~ 6.75 (宽峰, 7H), 5.28 ~ 4.68 (宽峰, 4H), 4.40 ~ 3.93 (宽峰, 4H), 3.90 ~ 3.46 (m, 32H), 3.37 (s, 6H), 1.74 (s, 4H), 1.37 (m, 36H), 0.88 (t, $J = 6.0$ Hz, 6H)。ESI-HRMS, $\text{C}_{110}\text{H}_{136}\text{CuN}_6\text{O}_{14}$, m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 理论值 1851.9342; 测试值 1851.9326。元素分析 ($\text{C}_{110}\text{H}_{136}\text{CuN}_6\text{O}_{14}$): 理论值 $w(\text{C})=72.20\%$, $w(\text{H})=7.49\%$, $w(\text{N})=4.59\%$; 测试值 $w(\text{C})=72.33\%$, $w(\text{H})=7.57\%$, $w(\text{N})=4.69\%$ 。

1.3 表征与测试

$^1\text{H NMR}$ 测试: 室温下以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标化合物。质谱测试: 将样品溶解于甲醇中, 室温下进行测试。紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱测试: 摩尔吸光系数根据 Lambert-Beer 公式计算。原子力显微镜 (AFM) 样品制备: 称取 1.85 mg 固体染料 I 并转移至 100 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 无水乙醇使样品完全溶解, 用移液管加入 20 mL 去离子水, 最后用无水乙醇定容, 得到浓度为 $10.0 \mu\text{mol/L}$ 染料 I 的 J-聚集体溶液。将 $20 \mu\text{L}$ 聚集体溶液滴在云母片上, 待溶剂挥发完全后完成制样。透射电子显微镜 (SEM) 样品制备: 将碳支持膜铜网在聚集体溶液中浸泡 2 min, 用滤纸吸干溶剂, 在磷酸钨溶液中浸泡 10 min 进行染色, 用滤纸吸干溶剂, 最后在去离子水中浸泡 30 s, 完成制样。小角 X 射线散射测试 (SAXS): 光源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 测试角度 $0.5^\circ \sim 30.0^\circ$, 扫描速率为 $1.5 (^\circ)/\text{min}$; 加热到 180 °C 后退火 2 h 至室温完成制样。

2 结果与讨论

2.1 染料 I 的合成与表征

在利用配体 II 和 III 合成染料 I 时, 除目标产物 I 外可同时分离得到配体 II 和 III 自身与 $\text{Cu}(\text{II})$ 形成的配合物, 由于这两个配合物与产物 I 的分子极性差异较大, 通过柱层析法可方便地将其与混合配位

的染料 I 进行分离, 从而获得纯化的染料 I。值得注意的是, 室温下染料 I 氘代氯仿溶液的 $^1\text{H NMR}$ 仅有部分侧链上 H 的信号可以被准确地观察到, 而与 $\text{Cu}(\text{II})$ 靠近的苯环以及部分侧链上 H 的信号发生位移和宽化, 且积分不准确, 此结果与文献中 Cu 配合物的实验结果类似^[17], 可归因于分子中 $\text{Cu}(\text{II})$ 顺磁性的干扰。

图 1 为染料 I 在二氯甲烷、乙醇、乙腈、四氢呋喃、氯仿、甲苯、乙酸乙酯 7 种不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱。表 1 为染料 I 在不同溶剂中的吸收光谱性质。

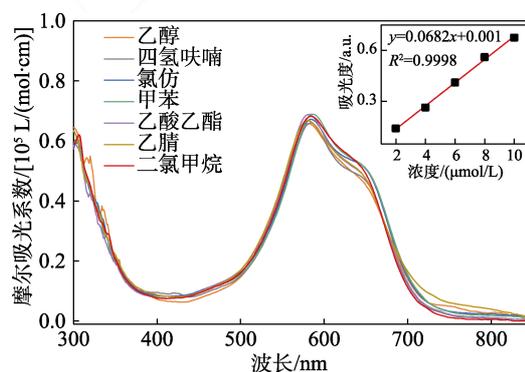


图 1 染料 I 在不同极性溶液中的 ($c_T = 10.0 \mu\text{mol/L}$) UV-Vis 吸收光谱 [插图: 染料 I 的二氯甲烷溶液吸光度 (583 nm) 与浓度呈线性关系]

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of dye I in different polarity solvents ($c_T = 10.0 \mu\text{mol/L}$). Inset is a linear relationship between absorbance of dye I in dichloromethane at 583 nm and concentration

如图 1 和表 1 所示, 染料 I 光谱中 500~800 nm 波长的吸收带可归属于分子 S_0 基态到 S_1 激发态的电子跃迁^[4], 其最大吸收波长在 579~586 nm 内, 对应的摩尔吸光系数 (ϵ) 为 $6.5 \times 10^4 \sim 6.9 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

表 1 染料 I 在不同溶剂中的吸收光谱性质

Table 1 Spectral properties of dye I in different solvents

溶剂	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/[\times 10^4 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$
二氯甲烷	583	6.8
乙醇	581	6.5
乙腈	579	6.7
四氢呋喃	585	6.6
氯仿	585	6.7
甲苯	586	6.9
乙酸乙酯	582	6.9

注: λ_{max} 为最大吸收波长; ϵ_{max} 为最大吸收波长处的摩尔吸光系数。

由此可见, 溶剂极性对染料 I 的吸收波长影响不大, 此结果与 PALMA 等^[18]和 BESSETTE 等^[19]

报道的结果类似。用紫外-可见分光光度计对不同浓度染料 I 的二氯甲烷溶液进行检测, 结果如图 1 插图所示, 发现不同浓度染料 I 的二氯甲烷溶液在 583 nm 处的吸光度与溶液的浓度呈现良好的线性关系, 符合朗伯-比尔定律, 因此, 可推断染料 I 分子在二氯甲烷中以单体形式存在。由于染料 I 在上述其他溶剂中具有与二氯甲烷相似的特征吸收峰, 显示染料 I 在这些溶剂中均以单体形式存在。

2.2 染料 I 聚集过程热力学研究

图 2 是在 283 K 下, 不同浓度染料 I 的乙醇/水混合溶液 [V(无水乙醇): V(水) = 4 : 1] 的紫外-可见吸收光谱。如图 2 所示, 当染料 I 浓度为 1.0 μmol/L 时, 其最大吸收峰位于 581 nm 处, 随着染料 I 浓度的增大, 其最大吸收峰位置由 581 nm 大幅红移至 670 nm, 红移了 89 nm, 表明染料 I 在乙醇/水混合溶液中发生自组装, 形成了 J-聚集体^[4]。

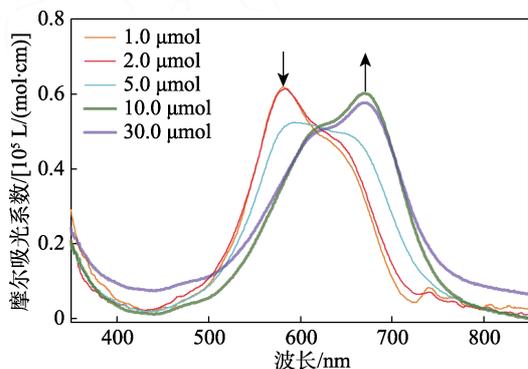


图 2 不同浓度染料 I 的乙醇/水混合溶液 [V(乙醇) : V(水) = 4 : 1] 的 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of dye I in ethyl alcohol/H₂O [V(ethyl alcohol) : V(H₂O) = 4 : 1] with different concentrations

图 3a 为染料 I 浓度 (c_T) 为 10.0 μmol/L 的乙醇/水溶液在 283~343 K 下的变温紫外-可见吸收光谱。可以看出, 随着温度的升高, 在 670 nm 处的聚集体特征吸收峰强度逐渐降低, 581 nm 处的单体吸收峰强度逐渐升高。

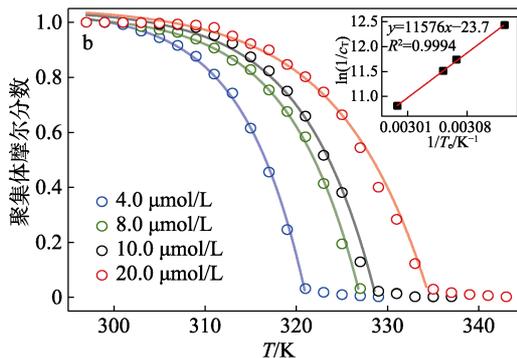
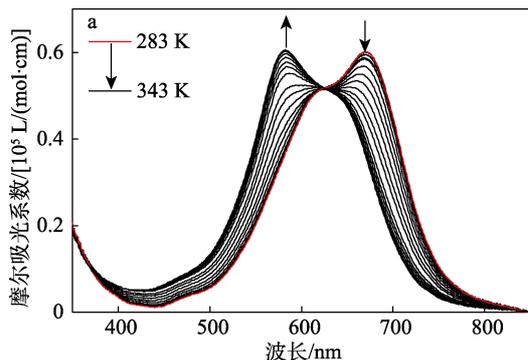


图 3 染料 I 的乙醇/水溶液 [V(乙醇) : V(水) = 4 : 1, c_T = 10.0 μmol/L] 的变温 UV-Vis 吸收光谱 (a); 不同浓度染料 I 升温过程的生长模型拟合曲线 [插图为聚集体的 $\ln(1/c_T)$ 与 $1/T_c$ 关系图和 Van't Hoff 方程拟合结果] (b)
Fig. 3 Temperature-dependent UV-Vis absorption spectra of dye I in ethyl alcohol/H₂O [V(ethyl alcohol) : V(H₂O) = 4 : 1, c_T = 10.0 μmol/L] upon heating (a); Nucleation-growth model fitting curves of different concentrations dye I heating process [Inset is the relationship between $\ln(1/c_T)$ and $1/T_c$ of aggregates and the fitting results of Van't Hoff equation] (b)

当温度升至 343 K 后, 光谱不再变化, 表明此时聚集体完全解聚为单体。同时对温度为 343 K 的单体溶液进行降温过程的光谱测试, 观察到随着温度降低, 581 nm 处单体吸收峰强度逐渐降低, 同时 670 nm 处聚集体吸收峰逐渐增强, 表明染料 I 重新形成了 J-聚集体, 因而染料 I 在溶液中的自组装是可逆的。

图 3b 是对染料 I 聚集体在不同浓度下 (4.0~20.0 μmol/L) 的升温过程进行的吸收光谱测试结果。根据文献[20-21]提出的成核-生长模型 [式 (1)] 对光谱数据进行分析。

$$\alpha_{agg}(T) = \alpha_{SAT} \{ 1 - \exp[-\Delta H_c(T - T_c)/(RT_c^2)] \} \quad (1)$$

式中: $\alpha_{agg}(T)$ 是不同温度下体系中聚集体摩尔分数; α_{SAT} 是为确保 $\alpha_{agg}(T)/\alpha_{SAT} \leq 1$ 的参数; T 为温度, K; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T_c 为临界聚集温度, K; ΔH_c 为生长阶段的焓变, J/mol。

不同温度下聚集态染料分子的摩尔分数 [$\alpha_{agg}(T)$] 可利用不同温度下溶液的摩尔吸光系数进行估算^[22], 即:

$$\alpha_{agg}(T) = [\epsilon(T) - \epsilon_{mon}] / (\epsilon_{agg} - \epsilon_{mon}) \quad (2)$$

式中: ϵ_{mon} 和 ϵ_{agg} 分别为 670 nm 处染料 I 单体和聚集体的摩尔吸光系数, L/(mol·cm); $\epsilon(T)$ 为不同温度下 670 nm 处染料 I 的摩尔吸光系数, L/(mol·cm)。

如图 3b 所示, 染料 I 的 J-聚集体生长阶段的实验数据点与模型符合较好, 显示出该染料分子组装过程符合成核-生长机制。对染料 I 浓度为 10.0 μmol/L 的乙醇/水溶液 (图 3b, 黑色线) 估算出其临界聚集温度 (T_c)

为 329 K, ΔH_e 为 -102 kJ/mol。根据 Van't Hoff 方程:

$$\ln(1/c_T) = -\Delta H^\ominus / (RT_e) + \Delta S^\ominus / R \quad (3)$$

式中: c_T 为聚集体溶液浓度, mol/L; ΔH^\ominus 为染料 I 聚集过程标准焓变, J/mol; ΔS^\ominus 为染料 I 聚集过程标准熵变, J/(mol·K); T_e 为临界聚集温度, K。

以 $\ln(1/c_T)$ 对不同浓度下 $1/T_e$ 作图并对其进行线性拟合^[23], 可计算出染料 I 聚集过程标准焓变 (ΔH^\ominus) 和标准熵变 (ΔS^\ominus) 分别为 -96.2 kJ/mol 和 -197.0 J/(mol·K)。染料 I 聚集过程负的标准焓变和标准熵变表明, 此过程是焓驱动的。根据 [式 (4)] 可计算出 298.15 K 下染料 I 聚集过程的标准吉布斯自由能变 (ΔG^\ominus) 为 -37.5 kJ/mol。根据 [式 (5)] 可计算出 298.15 K 下聚集平衡常数 K 为 3.72×10^6 L/mol。

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (4)$$

$$\ln K = -\Delta G^\ominus / (RT) \quad (5)$$

式中: ΔG^\ominus 为标准吉布斯自由能变, J/mol; K 为聚集平衡常数, L/mol。

2.3 染料 I 聚集体形貌及结构

图 4 为染料 I 的 J-聚集体的 AFM 形貌图和 TEM 图。从图 4a 可见, 染料 I 的 J-聚集体呈现出形状不规则的二维纳米片状, 其大小在 300~500 nm 内, 纳米片厚度约 4.0 nm (插图)。在染料 I 聚集体的 TEM 照片中也观察到了类似的纳米片形貌 (图 4b), 其尺度在 400 nm 左右, 与 AFM 结果一致。

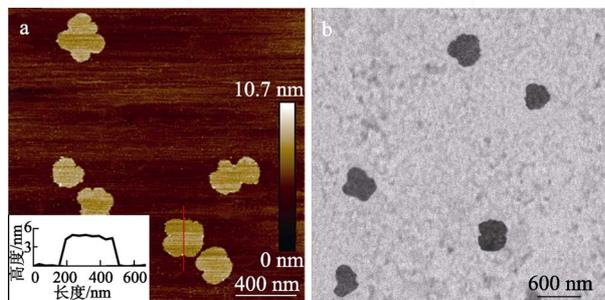


图 4 染料 I 聚集体的 AFM 图 (a, 插图为红线处截面分析结果) 及 TEM 图 (b)

Fig. 4 AFM image (a, Inset is the cross-section analysis along the red lines) and TEM image (b) of aggregates for dye I

图 5 是染料 I 固体样品的小角 X 射线散射 (SAXS) 测试图。

从图 5 可见, 在散射谱中共观察到 3 个散射峰, 分别为 $2\theta=2.34^\circ$ 、 4.69° 、 7.05° , 3 个散射峰的 2θ 值符合 1:2:3 的比例关系, 表明染料 I 具有层状结构。 $2\theta=2.34^\circ$ 对应 3.8 nm 的层间距, 与分子模拟的双分子排布层间距 (4.0 nm) 及聚集体纳米片厚度的 AFM 测试结果 (4.0 nm) 基本一致。根据文献^[18-19], ADP-Cu(II) 配合物中两个 ADP 单元之间

具有较大的扭转角 (约 60°), 故染料 I 可能在两个方向上发生 π - π 堆积。考虑到染料 I 的两亲性分子结构, 可以推测, 染料 I 分子在乙醇/水混合溶剂中通过亲水链向外、疏水链向内的方式堆积成双分子层结构的二维纳米片 (图 6), 同时, 上下两层中相邻的 ADP 单元可在 x 和 y 两个方向滑移形成倾斜的 π - π 堆积结构, 从而形成“砖墙”型^[24]的 J-聚集体。

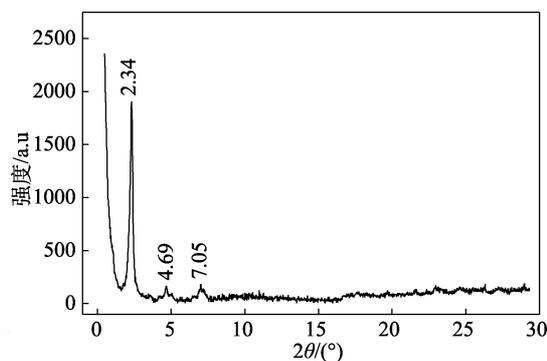


图 5 染料 I 聚集态的 SAXS 谱图

Fig. 5 SAXS pattern of aggregation state of dye I

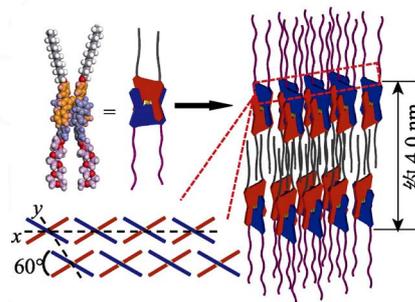


图 6 染料 I 聚集体双分子层堆积模型

Fig. 6 Bilayer arrangement model of aggregates for dye I

3 结论

通过将含两条十二烷基疏水链的 ADP 配体和含两条聚乙二醇亲水链的 ADP 配体与 Cu(II) 配位, 成功合成了一种两亲性 Cu(II)-ADP 近红外染料, 并通过 $^1\text{H NMR}$ 、MS、元素分析等对染料 I 化学结构进行了表征。光谱测试表明, 染料 I 分子可在乙醇/水混合溶剂中自组装形成 J-聚集体, 其紫外-可见吸收光谱相对单体分子发生明显红移 (89 nm)。变温光谱研究表明, 此聚集过程是可逆的, 其光谱数据可通过成核-生长模型进行拟合, 并通过计算获得了相关热力学参数, 结果表明, 染料 I 的聚集是焓驱动过程。利用 AFM 和 TEM 观察到, J-聚集体呈现二维纳米片形貌。进一步利用 SAXS 结合分子模拟探究了染料 I 聚集态结构, 推测出染料分子通过疏水作用及相邻 ADP 单元的 π - π 堆积作用在聚集态中形成了亲水链向外、十二烷基疏水链向内的

双分子层结构, 以上结果对于开发新型功能染料分子的二维 J-聚集体具有重要意义。

参考文献:

- [1] ROGERS M A T. Synthesis of 2,4-diarylpyrroles and 2,2',4,4'-tetra-aryladipyrrromethines[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1943, 156: 590-596.
- [2] LI R, REN J, ZHANG D, *et al.* Attachment of *t*-Bu groups to aza-BODIPY core at 3,5-sites with ultra-large Stokes shift to enhance photothermal therapy through apoptosis mechanism[J]. *Materials Today Bio*, 2022, 16: 100446.
- [3] WANG J, YU C, HAO E, *et al.* Conformationally restricted and ring-fused aza-BODIPYs as promising near infrared absorbing and emitting dyes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 470: 214709.
- [4] CHEN Z, LIU Y, WAGNER W, *et al.* Near-IR absorbing J-aggregate of an amphiphilic BF₂-azadipyrrromethene dye by kinetic cooperative self-assembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5729-5733.
- [5] ZUO J, PAN H, ZHANG Y, *et al.* Near-infrared fluorescent amphiphilic aza-BODIPY dye: Synthesis, solvatochromic properties, and selective detection of Cu²⁺[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 183: 108714.
- [6] MAO W, ZHU M, YAN C, *et al.* Rational design of ratiometric near-infrared aza-BODIPY-based fluorescent probe for *in vivo* imaging of endogenous hydrogen peroxide[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(1): 45-52.
- [7] LI H, YAO Q, SUN W. Aminopeptidase N activatable fluorescent probe for tracking metastatic cancer and image-guided surgery *via in situ* spraying[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(13):6381-6389.
- [8] GONG Q, ZHANG X, LI W, *et al.* Long-wavelength photoconvertible dimeric BODIPYs for super-resolution single-molecule localization imaging in near-infrared emission[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(48): 21992-21999.
- [9] XI D, XIAO M, CAO J, *et al.* NIR light-driving barrier-free group rotation in nanoparticles with an 88.3% photothermal conversion efficiency for photothermal therapy[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): 1907855.
- [10] GAMACHE M T, AUVRAY T, KURTH D G, *et al.* Dinuclear 2,4-di(pyridin-2-yl)-pyrimidine based ruthenium photosensitizers for hydrogen photo-evolution under red light[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(45): 16528-16538.
- [11] DISCIPIO R, SAUVE G, CRESPO H C E. Photodynamics in metal-chelating tetraphenylazadipyrrromethene complexes: implications for their potential use as photovoltaic materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 13579-13589.
- [12] THOMAS S T, DAVID V P, JAMES B U I, *et al.* Homoleptic, four-coordinate azadipyrrromethene complexes of d¹⁰ zinc and mercury[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(7): 2338-2346.
- [13] CHEN Z, CHEN Z. Functional supramolecular aggregates based on BODIPY and aza-BODIPY dyes: Control over the pathway complexity[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2023 (10): 2387-2606.
- [14] CHARISIADIS A, NIKOLAOU V, KARIKIS K, *et al.* Two new bulky substituted Zn porphyrins bearing carboxylate anchoring groups as promising dyes for DSSCs[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(7): 5930-5941.
- [15] NG H L, MA X, CHEW E H, *et al.* Design, synthesis, and biological evaluation of coupled bioactive scaffolds as potential anticancer agents for dual targeting of dihydro-folate reductase and thioredoxin reductase[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, 60(5): 1734-1745.
- [16] KOBAYAYKAWA T, TSUJI K, KONNO K, *et al.* Hybrids of small-molecule CD₄ mimics with polyethylene glycol units as HIV entry inhibitors[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2021, 64(3): 1481-1496.
- [17] SONG B, WU G, WANG Z, *et al.* Metal-ligand coordination-induced self-assembly of bolaamphiphiles bearing bipyrimidine[J]. *Langmuir*, 2009, 25(23): 13306-13310.
- [18] PALMA A, GALLAGHER J F, MULLER B H, *et al.* Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tetraphenylazadi-pyrromethene[J]. *Dalton Transactions*, 2009(2): 273-279.
- [19] BESSETTE A, FERREIRA J G, GIGUETE M, *et al.* Azadipyrrromethene dye derivatives in coordination chemistry: The structure-property relationship in homoleptic metal(II) complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(22): 12132-12141.
- [20] JONKHEIJM P, VAN D S P, SCHENNING A P H J, *et al.* Probing the solvent-assisted nucleation pathway in chemical self-assembly[J]. *Science*, 2006, 313(5783): 80-83.
- [21] SMULDERS M M J, SCHENNING A P H J, MEIJER E W. Insight into the mechanisms of cooperative self-assembly: The "sergeants-and-soldiers" principle of chiral and achiral C-3-symmetrical discotic triamides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(2): 606-611.
- [22] LEI B, PAN H, ZHANG Y, *et al.* An amphiphilic B₂O₂-chelated aza-BODIPY dye: Synthesis, pH-sensitivity, and aggregation behaviour in a H₂O/DMSO mixed solvent[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2021, 19(27):6108-6114.
- [23] KOREVAAR P A, GEORGR S J, MARKVOORT A J, *et al.* Pathway complexity in supramolecular polymerization[J]. *Nature*, 2012, 481(7382): 492-497.
- [24] WURTHNER F, KAISER T E, SAHA M C R. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(15): 3376-3410.