



小分子脂肪酮亚胺的光致发光行为

张亲^{1,2}, 白云浩¹, 庄佩凤¹, 赵雅馨¹, 汪辉亮^{1*}

1. 北京师范大学化学学院能量转换与存储材料北京市重点实验室, 北京 100875

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001

*通讯作者, E-mail: wanghl@bnu.edu.cn

收稿日期: 2022-03-25; 接受日期: 2022-04-12; 网络版发表日期: 2022-04-19

国家自然科学基金(编号: 21574015)资助项目

摘要 非传统有机发光材料因其独特的发光行为和发光机理近年来受到越来越多的关注. 一些芳香族亚胺类化合物(席夫碱)已被发现具有聚集诱导发光的行为, 但还没有关于小分子脂肪酮亚胺发光行为的报道. 本工作发现多种小分子脂肪伯胺与丙酮在室温下反应就可以得到具有强荧光发射的产物, 其荧光发射随反应时间增加而增强, 且其最大激发波长和发射波长均发生显著的红移, 最大发射波长超过600 nm. 对各种伯胺和丙酮反应产物的结构表征证实均生成了脂肪酮亚胺化合物. 脂肪酮亚胺化合物表现出浓度增强荧光发射行为, 随浓度的增大, 荧光强度增大且荧光发射红移. 酮亚胺的荧光发射具有聚集增强特性, 其聚集体尺寸随浓度增大而增大. 酮亚胺的荧光发射还对溶剂等刺激有响应. 理论计算结果显示, 随聚集分子数增加, 聚集体的HOMO-LUMO能级差逐渐减小. 该研究拓展了非典型发光物质的范围, 具有潜在的应用价值.

关键词 非传统发光化合物, 脂肪酮亚胺, 聚集增强发光, 荧光

1 引言

有机光致发光材料特别是具有“聚集诱导发光”(AIE)行为的材料在光电子设备、荧光感应器、生物成像和智能材料等领域具有广泛的应用^[1-5]. 传统的有机光致发光分子通常含有芳香环或芳杂环等大 π 共轭结构的典型生色团, 其合成路线复杂、亲水性差, 且具有一定的生物毒性, 这在很大程度上限制了其在生物领域的应用.

近年来, 越来越多的普通天然高分子、合成高分子以及小分子化合物被发现具有固有的荧光/磷光发射, 并且它们也显示出AIE特性. 与传统有机发光材料不同, 这些非传统发光聚合物和小分子化合物通常只

含有非典型荧光生色团, 即带孤对电子的原子(N、O、S和P等)或/和C=C、C=O、C $\equiv$ N等不饱和键^[6-18]. 非传统发光有机物具有来源广泛、制备简单、亲水性和生物相容性良好等优势, 因而在应用方面表现出更大的潜力.

这些非传统发光物质的光致发光行为可以用团簇化触发发射(CTE)机理来解释^[19-21]. 在一定条件下, 非传统发光聚合物或小分子化合物形成聚集结构, 其中的非典型生色团形成紧密接触的团簇, 通过电子云的共享和重叠形成扩展的空间共轭(TSC), 这导致能级分裂和能隙缩小, 从而促进电子跃迁和光致发光.

一些亚胺化合物(席夫碱)也表现出AIE行为, 但其结构中通常含有苯环及杂环等大的芳香性共轭基团.

引用格式: Zhang Q, Bai Y, Zhuang P, Zhao Y, Wang H. Photoluminescence behaviors of small aliphatic ketimines. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 980-988, doi: 10.1360/SSC-2022-0052

例如, Han等人^[22]报道由芳香醛与二氨基马来腈反应生成的席夫碱能发射荧光, 并表现出AIE和分子内电荷转移的特点. Chai等人^[23]通过5-氯-2-羟基苯甲醛与碳酰肼反应合成了一种席夫碱化合物, 这种化合物除具有AIE性质外, 还具有光致变色的性质. Liu等人^[24]报道了一种具有多形态依赖发光的席夫碱化合物, 不同的构象对应不同的发光颜色. Horak等人^[25]合成了五种具有D- π -A结构的苯并咪唑类席夫碱化合物, 其发光颜色可以通过改变取代基来调控, 它们还表现出AIE和力致变色性质.

关于不含芳香环的席夫碱的光致发光行为的研究很少. Lee等^[26]报道了脂肪醛亚胺的荧光行为, 他们发现戊二醛与蛋白质、肽链或有机小分子胺反应后所得的产物具有近红外荧光发射. 通过对二乙烯三胺与戊二醛反应产物的结构和荧光行为的研究, 他们认为反应生成了多种带有仲胺基团和醛亚胺基团的小分子化合物和低聚物, 而且这些仲胺基团和亚胺基团是荧光生色团.

目前还没有关于小分子脂肪胺与脂肪酮反应得到的小分子脂肪酮亚胺类席夫碱光致发光行为的报道. 我们在实验中发现将小分子脂肪伯胺和丙酮混合后室温下放置一段时间后溶液就可以发射出很强的荧光, 而且溶液的荧光发射随放置时间的增加不断红移^[27]. 在本工作中我们使用不同链长或不同胺基数的伯胺与丙酮反应得到多种脂肪酮亚胺, 研究了其在不同条件下的荧光行为, 并对荧光机理进行了初步探讨.

2 实验部分

2.1 试剂

采用的四种一元伯胺(丙胺、正己胺、正辛胺、正十二胺)和两种二元伯胺(1,2-乙二胺、1,6-己二胺)均购自北京伊诺凯科技有限公司, 均为分析纯. 丙酮(色谱纯)购自北京迈瑞达科技有限公司, 无水乙醇、乙腈(色谱纯)购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 四氢呋喃(色谱纯)购自天津市津科精细化工研究所, 乙酸乙酯(分析纯)购自北京化工厂.

2.2 实验方法

2.2.1 胺与丙酮的反应

小分子脂肪伯胺(0.5 mol L^{-1})与丙酮的反应在室

温下进行. 将反应30天后的产物进行减压蒸馏, 除去未反应的丙酮和脂肪胺.

2.2.2 产物结构表征

将液态酮亚胺涂抹在溴化钾片上, 采用傅立叶变换红外(FTIR)光谱仪(IRAffinity-1, 岛津公司, 日本)对样品进行红外光谱测试, 扫描次数为32次, 分辨率为 1 cm^{-1} . 核磁氢谱(^1H NMR)和碳谱(^{13}C NMR)分别采用400 MHz和600 MHz Avance Bruker III核磁共振谱仪(Bruker公司, 德国)测得, 溶剂均为氘代氯仿(CDCl_3). 采用Triple TOFTM 5600+型高分辨质谱仪(AB SCIEX公司, 美国)进行质谱分析.

2.2.3 荧光光谱测试和荧光溶液照片拍摄

溶液的荧光激发和发射光谱采用FS5型荧光光谱仪(爱丁堡仪器公司, 英国)测定, 激发和发射狭缝宽度均为3 nm. 荧光寿命采用FS980荧光光谱仪(爱丁堡仪器公司, 英国)测试, 量子产率采用绝对量子产率测试仪(Quantaaurus-QY型, 日本Hamamatsu公司)测定.

将装有适量溶液的比色皿置于暗室中, 用手提式紫外灯(激发波长为365 nm)照射. 用数码相机(600D, 佳能公司, 日本)拍摄溶液的荧光照片, 曝光度为800, 曝光时间为1/4秒.

2.2.4 溶液聚集颗粒的粒径分布测试

测试前将待测液用尼龙-66微孔滤膜(平均孔径 $0.45 \mu\text{m}$)过滤. 采用动态光散射纳米粒径分析仪(Zeta-PLUS, 布鲁克海文仪器公司, 美国)测定溶液的粒径分布, 检测器角度为 90° , 入射激光波长658 nm.

2.2.5 理论计算

使用Gaussian 16软件, 采用b3lyp/6-31g(d)基组计算各种脂肪酮亚胺的优化构象以及电子构型和能级, 并采用丙酮作为溶剂模型.

3 结果与讨论

3.1 小分子脂肪伯胺-丙酮溶液的荧光行为

选用四种一元脂肪伯胺, 即正丙胺(PA)、正己胺(HA)、正辛胺(OA)和正十二胺(DA), 以及两种二元脂肪伯胺, 即1,2-乙二胺(EDA)和1,6-己二胺(HDA), 分别

与丙酮混合并在室温下放置不同时间. 随时间增加, 这些溶液从无色逐渐变为浅黄色、黄色、棕色和棕红色(图S1和S2). 在反应时间相同时, 对一元伯胺而言, 碳链长度越长, 溶液颜色越浅. 对所有胺而言, 1,2-乙二胺溶液颜色最浅, 1,6-己二胺溶液的颜色最深. 在365 nm紫外光照射下各种溶液的荧光发射情况如图1所示. 刚配置好的溶液中, 正十二胺-丙酮溶液有微弱的蓝色荧光. 但在放置1天后, 各种胺-丙酮溶液在紫外光照射下均出现了较强的蓝色或蓝绿色荧光, 随着放置时间的增加, 荧光颜色逐渐红移, 在5天后正丙胺、正己胺和1,6-己二胺溶液的荧光发射为黄色. 需注意的是, 仅仅反应两天后, 各种溶液的荧光发射均产生了严重的内滤效应. 这说明溶液吸收了大部分的紫外光, 导致其难以透过样品. 如图S2所示, 如果用蓝光照射, 溶液的颜色则随时间增加从绿色逐渐转变为黄色; 当反应时间为30天时, 用绿色光照射时溶液的荧光为棕红色或红色.

这些溶液随反应时间变化的荧光激发和发射光谱如图2a、2b和图S3所示, 各种胺的丙酮溶液的最大激发波长(λ_{ex})和最大发射波长(λ_{em})均随反应时间增加而不断红移. 除1,2-乙二胺外, 其他胺-丙酮溶液的荧光强度一般先随反应时间增加而增强, 在反应3~5天后荧光强度降低. 其原因是产物浓度过大引起的内滤效应. 图2c和2d分别为各种小分子脂肪胺-丙酮溶液的 λ_{ex} 和 λ_{em}

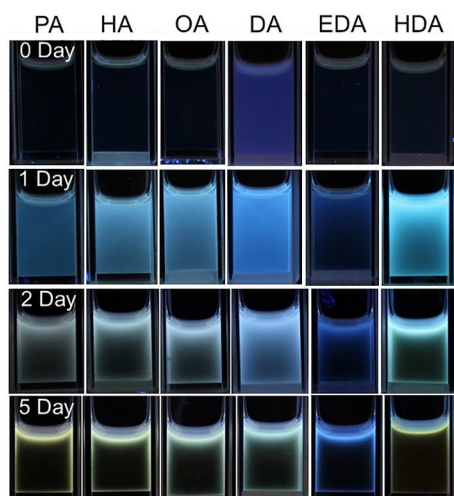


图1 各种脂肪胺-丙酮溶液在室温反应不同时间后在紫外光照射下的照片(网络版彩图)

Figure 1 Photos of different amine-acetone solutions under the irradiation of UV light after reacting at room temperature for different times (color online).

随时间的变化情况. 可以发现, 一元伯胺-丙酮溶液的 λ_{ex} 和 λ_{em} 在前两天内快速增加, 之后增加缓慢. 还可以发现, 伯胺的碳链长度越小, 变化速度越快. 对二胺-丙酮溶液而言, λ_{ex} 和 λ_{em} 在第一周内迅速增加, 之后增加非常缓慢. 1,6-己二胺比1,2-乙二胺的丙酮溶液的 λ_{ex} 和 λ_{em} 增加速度更快, 幅度更大. 各种胺-丙酮溶液在反应30天后的 λ_{em} 都大于600 nm, 即荧光发射为橙红色或红色. 这在非传统发光化合物中是极为罕见的.

3.2 脂肪酮亚胺的结构表征

我们对反应30天后的各种小分子伯胺与丙酮反应的产物进行了分离和结构表征. 图3a为丙酮、正己胺及其反应产物的FTIR光谱. 丙酮中羰基的特征吸收峰位于 1709 cm^{-1} , 正己胺中伯胺基 -NH_2 的吸收峰位于 3370 、 3292 、 1612 和 808 cm^{-1} . 这些特征吸收峰在二者的反应产物的FTIR谱中消失, 同时在 1664 cm^{-1} 处出现了一个新的归属于亚胺基团(C=N)的强吸收峰^[28]. 其他小分子伯胺与丙酮反应产物的FTIR谱中同样出现了酮亚胺的特征吸收峰(图S4).

图3b和图3c分别为正己胺-丙酮反应产物的 ^1H NMR谱和 ^{13}C NMR谱. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 3.644 (-N=C-CH_3 , 3H, dd)、3.153 ($\text{-CH}_2\text{-N=C-}$, 2H, t)、2.130、1.965、1.783、1.267 ($\text{-CH}_2\text{-}$, 2H, m)、0.847 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, 3H, t). ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 166.91 (-N=C-), 58.058 ($\text{-CH}_2\text{-N=C-}$), 51.662 ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C-}$), 31.758、30.972、30.881、29.262、27.393 ($\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-N=C-(CH}_3)_2$), 18.510 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$). 高分辨质谱测定结果: m/z [M^+] 142.1590 (计算值: 141.1417) (图S5).

这些表征结果均证明正己胺和丙酮反应生成了脂肪酮亚胺化合物^[28], 即*N*-己基丙烷-2-亚胺.

需指出的是, 与芳香亚胺相比, 由于缺乏芳香环与亚胺基团的共轭作用, 脂肪酮亚胺化合物很不稳定, 在有水或酸、碱存在的情况下很容易发生反应, 重新生成脂肪胺和酮. 我们尝试了各种分离方法, 都不能得到纯的脂肪酮亚胺产物. FTIR和NMR表征结果也证明产物中有少量胺的存在^[28,29]. 如FTIR谱中在 3298 cm^{-1} 处出现伯胺基 -NH_2 的吸收峰, ^1H NMR谱中在 δ (ppm) = 2.643、1.572、1.403、1.252、1.188、0.941等处出现环己胺中甲基和亚甲基上氢的峰, ^{13}C NMR谱中在 δ (ppm) = 42.251、33.732、31.839、26.621、22.712、

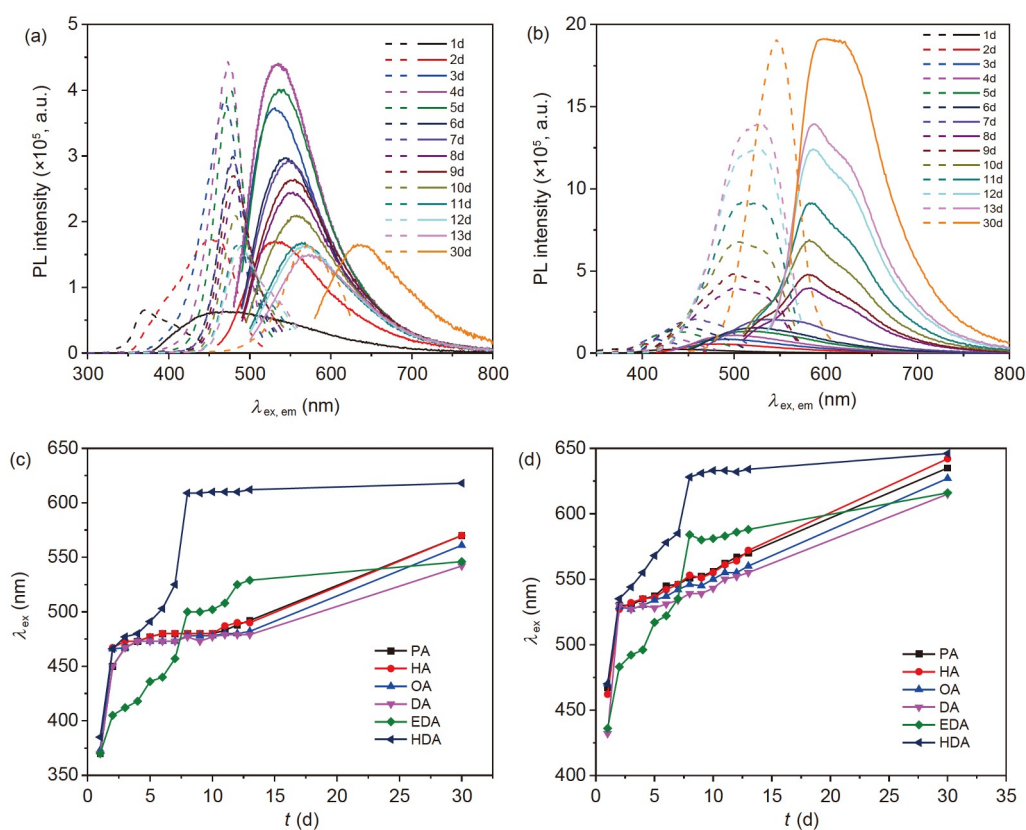


图 2 (a, b) 正丙胺-丙酮(a)和1,2-乙二胺-丙酮(b)溶液在反应不同时间后荧光激发(虚线)和发射(实线)谱. (c, d) 两种胺的最大激发波长(c)和最大发射波长(d)随反应时间的变化 (网络版彩图)

Figure 2 (a, b) Fluorescence excitation (dashed line) and emission spectra (solid line) of 1-propanamine (PA)-acetone (a) and 1,2-ethanediamine (EDA)-acetone (b) solutions after different reaction time. (c, d) Time-dependent maximum excitation wavelength (λ_{ex}) (c) and maximum emission wavelength (λ_{em}) (d) of two amine-acetone solutions (color online).

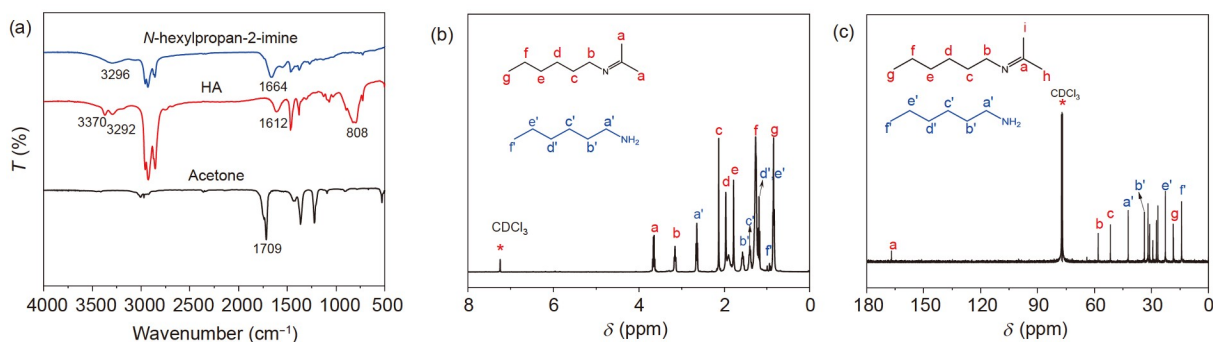


图 3 (a) 丙酮、正己胺及其酮亚胺产物的FTIR谱, (b) 酮亚胺产物的 ^1H NMR和(c) ^{13}C NMR谱 (网络版彩图)

Figure 3 (a) FTIR spectra of acetone, 1-hexanamine (HA) and their ketimine product; (b, c) the ^1H (b) and ^{13}C NMR (c) spectra of the ketimine (color online).

14.116等处出现环己胺各种碳的峰。

由于脂肪酮亚胺的不稳定性, 各种酮亚胺产物中伯胺的含量随分离方法、存放时间和条件的不同而不同。采用气相色谱法测定的伯胺含量均在10%以下。本

工作中测定脂肪酮亚胺的荧光行为时大多采用丙酮为溶剂, 丙酮的存在会抑制脂肪酮亚胺的分解, 另一方面, 脂肪伯胺和丙酮自身的荧光发射非常弱。因此, 即便在溶液中存在少量的脂肪胺, 它也不会影响对脂肪

酮亚胺荧光行为的研究.

3.3 脂肪酮亚胺的荧光行为

3.3.1 聚集增强发射荧光行为

首先测试了正己胺、1,2-乙二胺分别与丙酮反应得到的酮亚胺产物在一系列不同浓度丙酮溶液中的荧光光谱. 如图4所示, 各种酮亚胺表现出相似的荧光发射性质, 即浓度极低时其荧光发射很微弱, 但随着酮亚胺浓度的增大, 溶液荧光发射显著增强, 表现出典型的浓度增强发射(CEE)特性, 且其 λ_{ex} 和 λ_{em} 随浓度增加均发生红移, 尤其是在高浓度时红移更加显著.

测定了*N*-己基丙烷-2-亚胺在不同浓度丙酮溶液中的荧光寿命和量子产率(图S6). 其荧光寿命均在纳秒级, 量子产率随浓度增加略有增加, 从 $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 的1.0%增加到 $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 的1.2%.

非传统发光有机小分子/聚合物的CEE效应通常被认为与其聚集结构有关. 我们测定了这些溶液中聚

集体的粒径分布. 如图5所示, 酮亚胺的浓度越大, 其颗粒尺寸越大. 这在一定程度上证明, 酮亚胺的荧光发射强度与发射波长与其聚集体的大小相关, 即表现出聚集增强发射(AEE)和红移行为. 需说明的一点是, 所使用的正己胺及1,2-乙二胺与丙酮反应得到的脂肪酮亚胺室温下均为液态, 动态光散射测得的是聚集体(液滴)的表现尺寸.

3.3.2 溶剂对荧光行为的影响

溶剂对脂肪酮亚胺的荧光发射有明显的影响. 图6a为*N*-己基丙烷-2-亚胺在不同的溶剂中溶解后所得溶液的荧光光谱. 在不同的溶剂中, 该脂肪酮亚胺的 λ_{ex} 和 λ_{em} 基本保持不变, 但荧光强度不同. 溶液的荧光强度与溶剂极性有密切的关系, 随溶剂极性的增大, 荧光强度增强. 但是, 极性不是影响荧光强度的唯一原因, 因为乙醇的极性虽然低于乙腈, 但乙醇溶液的荧光发射在所有溶液中最强.

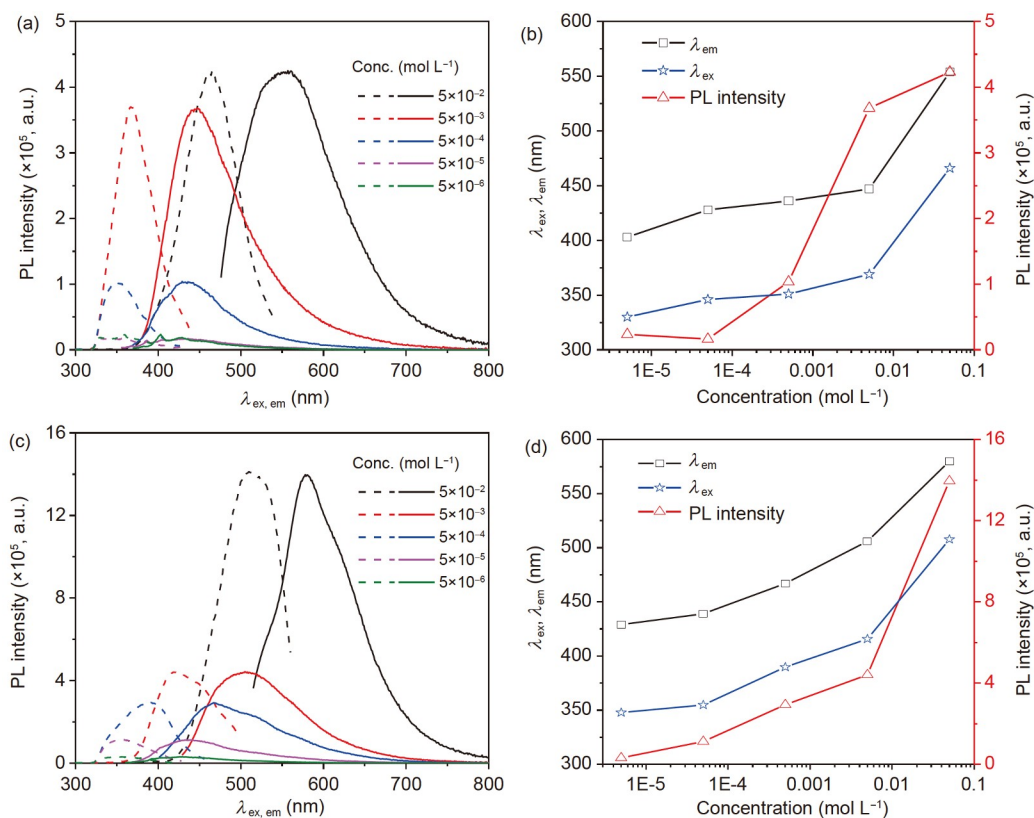


图4 (a, c) 正己胺(a)及1,2-乙二胺(c)与丙酮反应得到的酮亚胺产物在不同浓度丙酮溶液中的荧光激发(虚线)和发射谱(实线), 以及(b, d) 它们相应的 λ_{em} , λ_{ex} 及发光强度的变化 (网络版彩图)

Figure 4 (a, c) Fluorescence excitation (dashed line) and emission spectra (solid line) of the acetone solutions of the imines obtained from HA (a) and DEA (c) with different concentrations; (b, d) the corresponding change of λ_{em} , λ_{ex} and PL intensity in (a) and (c), respectively (color online).

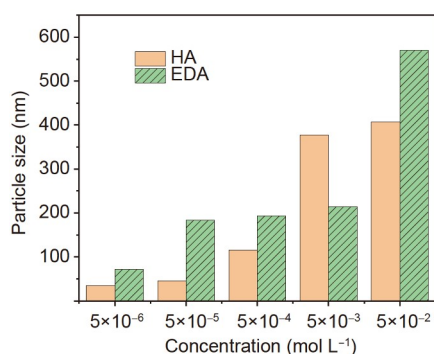


图5 正己胺及1,2-乙二胺与丙酮反应得到的酮亚胺产物在不同浓度丙酮溶液中的粒径大小 (网络版彩图)

Figure 5 Particle sizes of the ketimines obtained from HA and DEA in acetone solutions with different concentrations (color online).

为进一步了解影响脂肪酮亚胺荧光发射的原因, 我们测定了这些溶液中*N*-己基丙烷-2-亚胺聚集体的粒径分布(图6b). 可以发现, 在乙醇溶液中的粒径最大, 在其他溶液中粒径随着溶剂极性的减小而减小. 因此, 溶剂的极性对酮亚胺溶液发光行为的影响实质上是影响酮亚胺分子的聚集结构. 在极性更大的溶剂中, 酮亚胺分子更容易聚集形成大的聚集结构, 从而发射更强的荧光. 乙醇的极性虽比乙腈小, 但乙醇溶液荧光发射更强. 其原因很可能是乙醇的羟基与亚胺官能团上的N原子形成氢键, 促进聚集体的形成并使非典型生色团形成的团簇刚性化, 抑制非辐射跃迁.

3.4 脂肪酮亚胺的荧光机理

为进一步探究脂肪酮亚胺的发光机理, 我们首先

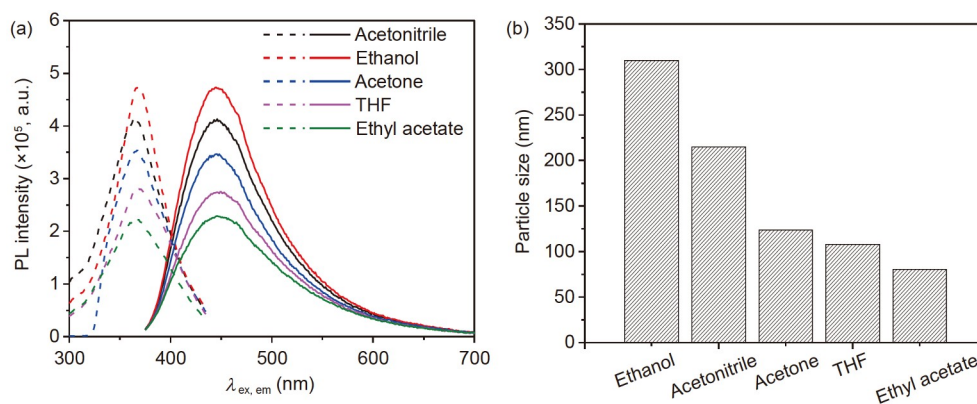


图6 *N*-己基丙烷-2-亚胺在不同溶剂中的荧光激发(虚线)和发射谱(实线)(a)及其粒径大小(b). 酮亚胺浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (网络版彩图)

Figure 6 Fluorescence excitation (dashed line) and emission spectra (solid line) (a) and the particle sizes (b) of *N*-hexylpropan-2-imine in various solvents. Concentration of the imine was $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (color online).

对各种脂肪酮亚胺单分子进行了构象优化, 并计算了其最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级(图S7). 各种一元胺与丙酮反应所得脂肪酮亚胺的HOMO–LUMO能级差均在6.81 eV左右, 1,2-乙二胺与丙酮反应所得酮亚胺的HOMO–LUMO能级差略低, 为6.611 eV. 这些能级差对于光致发光所需的激发能来讲都太高. 因此, 脂肪酮亚胺在单分子状态是不能用常规的紫外和可见光来激发产生荧光发射的.

我们以*N*-己基丙烷-2-亚胺分子为例, 计算了单分子、二聚体和三聚体的优化构象以及HOMO、LUMO能级. 如图7所示, 随分子数增加, 聚集体的HOMO–LUMO能级差逐渐减小, 三聚体的HOMO–LUMO能级差就降低至6.398 eV. 促使酮亚胺分子形成聚集体的驱动力是亚胺基团上的N原子与另一个分子中来源于丙酮的甲基上的氢原子之间形成氢键, 在二聚体中这一氢键的长度为2.606 Å.

限于计算方法和能力, 我们不清楚更多*N*-己基丙烷-2-亚胺分子聚集后的结构和HOMO和LUMO能级. 但是, 从动态光散射测得结果可知, 酮亚胺可以形成大的聚集体, 因此, 可以合理推测, 更多酮亚胺分子的聚集会导致其亚胺基团的电子云发生重叠, TSC作用增强, HOMO–LUMO能级差进一步降低, 荧光发射更容易发生, 同时, 荧光发射波长红移. 随聚集结构的增大, 酮亚胺分子的运动受到限制, 这也有利于限制激发能以非辐射跃迁的形式释放, 荧光发射效率提高. 与其他非传统发光有机物相比, 酮亚胺的发光效率并不高. 这可能与其在常温下处于液态有关.

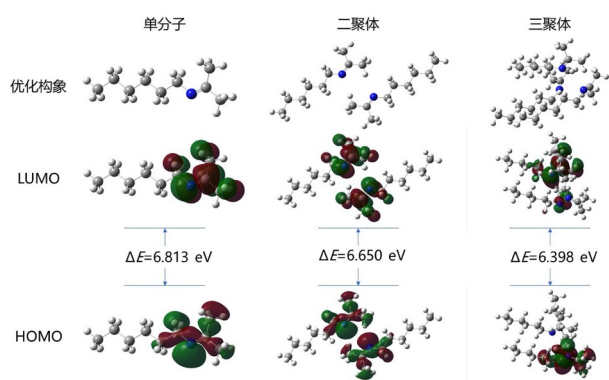


图 7 不同数目 *N*-己基丙烷-2-亚胺分子的优化构象及其 HOMO 和 LUMO 能级 (网络版彩图)

Figure 7 Optimized conformations of various *N*-hexylpropan-2-imine molecule(s) and the energy levels of HOMOs and LUMOs (color online).

在反应时间相同时,一元伯胺碳链长度越长,溶液颜色越浅,荧光发射波长越短.其可能的原因是碳链的空间位阻作用会影响反应的速度,同时也会阻碍反应产物中的亚胺基团形成团簇及其之间的TSC作用.1,6-己二胺与丙酮反应溶液的颜色最深,发射波长最长.其原因是有更多的亚胺基团生成,更容易形成非典型生色团的聚集和团簇化,TSC程度更大.令人意外的是,同为二元伯胺的1,2-乙二胺与丙酮反应溶液的颜色最浅,在反应时间较短时(小于7天)激发和发射波长最短.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据,作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Luo J, Xie Z, Lam JWY, Cheng L, Tang BZ, Chen H, Qiu C, Kwok HS, Zhan X, Liu Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2001, 1740–1741
- Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Rev*, 2015, 115: 11718–11940
- Li R, Niu R, Qi J, Yuan H, Fan Y, An H, Yan W, Li H, Zhan Y, Xing C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 14569–14572
- Chang ZF, Jing LM, Chen B, Zhang M, Cai X, Liu JJ, Ye YC, Lou X, Zhao Z, Liu B, Wang JL, Tang BZ. *Chem Sci*, 2016, 7: 4527–4536
- Zhao Z, Zhang H, Lam JWY, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9888–9907
- Huang T, Wang Z, Qin A, Sun J, Tang B. *Acta Chim Sin*, 2013, 71: 979–990 (in Chinese) [黄田, 汪昭昭, 秦安军, 孙景志, 唐本忠. 化学学报, 2013, 71: 979–990]
- Kausar F, Yang T, Zhao Z, Zhang Y, Yuan WZ. *Chem Res Chin Univ*, 2021, 37: 177–182
- Lee WI, Bae Y, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8358–8359
- Wu, Liu Y, He Y, Goh SH. *Macromolecules*, 2005, 38: 9906–9909
- Sun M, Hong CY, Pan CY. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20581–20584
- Song G, Lin Y, Zhu Z, Zheng H, Qiao J, He C, Wang H. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 278–285
- Zhao E, Lam JWY, Meng L, Hong Y, Deng H, Bai G, Huang X, Hao J, Tang BZ. *Macromolecules*, 2015, 48: 64–71

其原因在于所得酮亚胺的分子构象. 由于两个亚胺基团的距离很近, 它们之间可以形成分子内TSC作用(图S7), 使HOMO–LUMO能级差降低. 但是, 由于分子两端四个甲基的空间位阻作用, 分子间TSC作用可能受到阻碍, 进而影响荧光发射波长的红移.

随反应时间的增加, 各种脂肪胺–丙酮溶液的荧光发射均发生显著的红移. 酮亚胺表现出典型的聚集增强发射特性, 且其 λ_{ex} 和 λ_{em} 随浓度增加均发生红移. 其原因都是酮亚胺浓度的增加导致其分子聚集程度和空间共轭程度的增强.

4 结论

本工作发现小分子脂肪伯胺和丙酮在室温下反应即可得到具有强荧光发射的脂肪酮亚胺(席夫碱)化合物. 它们表现出聚集增强和红移荧光发射行为, 其荧光发射还表现出对溶剂的响应性. 该研究证实除带大 π 共轭芳香环的亚胺化合物和脂肪醛亚胺聚合物和小分子化合物外, 小分子脂肪酮亚胺化合物同样具有强的荧光发射, 这拓宽了非传统发光化合物的范围. 脂肪酮亚胺的合成条件极为温和、原料选择范围广, 其荧光发射范围宽且具有刺激响应性, 这些特点将有助于其实际应用.

- 13 Shang C, Wei N, Zhuo H, Shao Y, Zhang Q, Zhang Z, Wang H. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 8082–8090
- 14 Jiang N, Li G, Che W, Zhu D, Su Z, Bryce MR. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 11287–11291
- 15 Shang C, Zhao Y, Long J, Ji Y, Wang H. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 1017–1024
- 16 Long J, Shan J, Zhao Y, Ji Y, Tan H, Wang H. *Chem Asian J*, 2021, 16: 2426–2430
- 17 Huang Q, Cheng J, Tang Y, Wu Y, Xia D, Zheng Y, Guo M. *Macromol Rapid Commun*, 2021, 42: 2100174
- 18 Guo L, Yan H, Yan L, Bai L, Niu S, Zhao Y. *Polym Chem*, 2021, 12: 3582–3591
- 19 Zhou Q, Cao B, Zhu C, Xu S, Gong Y, Yuan WZ, Zhang Y. *Small*, 2016, 12: 6586–6592
- 20 Yuan WZ, Zhang Y. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2017, 55: 560–574
- 21 Zhang H, Zhao Z, McGonigal PR, Ye R, Liu S, Lam JWY, Kwok RTK, Yuan WZ, Xie J, Rogach AL, Tang BZ. *Mater Today*, 2020, 32: 275–292
- 22 Han T, Hong Y, Xie N, Chen S, Zhao N, Zhao E, Lam JWY, Sung HHY, Dong Y, Tong B, Tang BZ. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 7314–7320
- 23 Chai J, Wu Y, Yang B, Liu B. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 4057–4064
- 24 Liu H, Lu Z, Tang B, Zhang Z, Wang Y, Zhang H. *Dyes Pigments*, 2018, 149: 284–289
- 25 Horak E, Robić M, Šimanović A, Mandić V, Vianello R, Hranjec M, Steinberg IM. *Dyes Pigments*, 2019, 162: 688–696
- 26 Lee K, Choi S, Yang C, Wu HC, Yu J. *Chem Commun*, 2013, 49: 3028–3030
- 27 Zhang Q. Oxidized products of small aliphatic amines and ketimines with aggregation-induced emission characteristics, Master Thesis. Beijing Normal University, 2017 (in Chinese) [张亲, 小分子脂肪胺氧化物及酮亚胺化合物的聚集诱导发光行为. 硕士学位论文. 北京: 北京师范大学, 2017]
- 28 Pretsch E, Bühlmann P, Badertscher M. *Structure Determination of Organic Compounds — Tables of Spectral Data*, 4th Edition, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009
- 29 Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th Edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005

Photoluminescence behaviors of small aliphatic ketimines

Qin Zhang^{1,2}, Yunhao Bai¹, Peifeng Zhuang¹, Yaoxin Zhao¹, Huiliang Wang^{1*}

¹ Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

² Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

*Corresponding author (email: wanghl@bnu.edu.cn)

Abstract: Non-traditional organic luminescent materials have attracted more and more attention in recent years because of their unique luminescent behaviors and mechanisms. Some aromatic imines (Schiff bases) have been found to exhibit aggregation-induced emission behaviors, but there is no report on the luminescence behavior of small aliphatic ketimines yet. This work reports that aliphatic primary amines easily react with acetone at room temperature, producing products with very strong fluorescence emissions. The fluorescence intensity increases with the increasing reaction time, and the maximum excitation and emission wavelengths red-shift significantly, with the maximum emission wavelengths more than 600 nm. Structural characterizations prove that the fluorescent products are aliphatic ketimines. These compounds exhibit concentration-enhanced emission behaviors. Their fluorescence intensity increases and the emission red-shifts with the increasing concentration. The aliphatic ketimines show aggregation-enhanced emissions, and the aggregate particle size increases with the increase of concentration. The fluorescence emission of the ketimines is also sensitive to solvents. Theoretical calculation results show that the HOMO–LUMO energy gap of ketimine aggregates decreases with the increase of the number of the aggregated molecules. This study expands the scope of non-traditional luminescent materials and may have potential practical applications.

Keywords: non-traditional luminogens, aliphatic ketimines, aggregation-enhanced emission, fluorescence

doi: [10.1360/SSC-2022-0052](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0052)