

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0121

基于噻吩并噻吩的给-受体型荧光材料性能研究 ——用于酸碱响应的荧光编码

刘会敏, 陈 斌*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 刺激响应性荧光材料因具备荧光发射随外部环境改变而变化的特性, 已被广泛应用于信息防伪、生物成像和荧光传感器等领域, 因此本文采用富电子的噻吩并[3,2-b]噻吩(TT)为核心, 引入吡啶基团和具有强给电子能力的三苯胺等作为修饰基团, 设计合成了给-受体(Donor-Acceptor)结构的荧光材料, 并将其应用于酸碱响应的荧光编码。新型分子的合成为细胞内肿瘤微酸碱环境的监测、信息防伪和荧光编码等领域提供了新的分子设计思路。

关键词: 稠环噻吩; 噻吩并[3,2-b]噻吩; 酸碱刺激响应; 荧光编码

中图分类号: O626.12

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132(2026)01-0050-08

Study on the properties of donor-acceptor type luminogens derived from thieno[3,2-b]thiophene: fluorescence encoding for acid-base response

LIU Huimin, CHEN Bin*

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Stimuli-responsive fluorescent materials possess the characteristic that their fluorescence emission changes with alterations in the external environment. They are widely applied in information anti-counterfeiting, biological imaging, and fluorescence sensors, etc. Therefore, based on the electron-rich thieno[3,2-b]thiophene (TT) core, by introducing pyridyl groups and triphenylamine with strong electron-donating ability as modifying groups, a fluorescent material with donor-acceptor structure was designed and synthesized, and was applied in acid-base responsive fluorescence coding. The synthesis of new molecules provides new molecular design ideas for monitoring the intracellular tumor micro-acid-base environment, information anti-counterfeiting, and fluorescence coding, among others.

Keywords: fused thiophene; thieno[3,2-b]thiophene; acid-base stimulus response; fluorescence coding

有机荧光材料由于结构易修饰、发射波长可调、稳定性高, 在生物成像、信息编码、光电器件等领域得到广泛应用^[1-2]。噻吩作为杂环芳香族化合物, 具有稳定结构和富电子的特点, 被广泛应用于场效应晶体管、太阳能电池、有机发光二极管等

领域^[3-5]。由于在光电子、光开关、传感器、信息存储和生物成像等方面的潜在应用, 刺激响应的有机荧光材料近年来受到越来越多的关注^[6]。噻吩并噻吩是两个噻吩分子融合形成的平面分子, 具有大 π 共轭结构和稳定性, 是给-受体(Donor-Acceptor),

收稿日期: 2025-01-17

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(22205120)

第一作者: 刘会敏, 硕士研究生, 主要研究方向为有机发光材料。E-mail: liuhuimin_0407@163.com

*通信作者: 陈 斌, 副研究员, 主要研究方向为有机发光材料。E-mail: chenbin2@nbu.edu.cn

D-A) 共聚物中的重要结构基元,能够有效调节分子的能级差^[7-9]。此外,TT 作为平面结构,能够有效提高分子刚性,进而实现高的荧光量子产率。因此,TT 作为结构基元及其衍生物被广泛应用于荧光材料设计中,其中某类材料还能够对酸碱刺激做出响应^[10-11]。酸碱刺激的荧光响应是一种通过外界环境影响来实现荧光的改变,主要指荧光材料颜色或者荧光强度随所处环境酸碱度(pH 值)的变化而发生变化的现象^[12-13]。目前,具有酸碱响应特性的荧光材料主要通过引入特定的酸碱响应基团来实现此功能,这些基团主要包括两类:一类是能够与酸发生反应的含氮官能团,如氨基、吡啶基及其他含氮杂环结构;另一类是能够与碱发生反应的酚羟基等功能基团。当这些功能基团处于不同酸碱环境中时,其分子结构会发生相应变化,进而引起材料荧光光谱特征的显著改变,从而实现信息的可视化表达。基于此特性,酸碱响应型荧光材料在 pH 传感器、分子开关及光电子器件等领域展现出重要的应用价值^[14-16]。此外,得益于其独特的光物理和光化学性质,这类材料在信息存储、防伪识别和荧光传感等高新技术领域也具有广阔的应用前景。综上所述,酸碱响应型荧光材料作为一种新型功能材料,在多个学科交叉领域中具有重要的研究价值和应用潜力^[17-19]。

根据已有研究,含有噻吩及稠环噻吩的化合物通过与其他给体或受体基团相结合,可以显著提高材料的发光性能。本文以噻吩并[3,2-b]噻吩为核心,采用吡啶环和具有强给电子能力的三苯胺等作为修饰基团,设计合成分子,研究分子的发光性能,并将其应用于酸碱刺激响应的荧光编码。

1 实验部分

1.1 实验药品与试剂

实验中所用化学药品和试剂均为市售,在使用过程中均未进一步提纯(表1)。

表1 实验药品与试剂

主要药品与试剂	生产厂家
甲苯	湖州双林化学科技有限公司
甲醇	国药集团化学试剂有限公司
石油醚(PE)	国药集团化学试剂有限公司
二氯甲烷(DCM)	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钾	安徽泽升科技股份有限公司
碘甲烷	安徽泽升科技股份有限公司
4-硼酸三苯胺	安徽泽升科技股份有限公司
四三苯基磷钼	安徽泽升科技股份有限公司
二甲基亚砜(DMSO)	国药集团化学试剂有限公司
4-吡啶硼酸频哪醇酯	安徽泽升科技股份有限公司
2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩	安徽泽升科技股份有限公司
4,4'-二甲氧基-4''-硼酸三苯胺	安徽泽升科技股份有限公司
氘代氯仿	上海皓鸿生物医药科技有限公司
氘代 DMSO	上海皓鸿生物医药科技有限公司

1.2 实验设备

相关实验设备见表2。

1.3 物质合成

目标化合物的合成方案如图1所示。

(1) 化合物2的合成: 称取反应物1、4-硼酸三苯胺/ $4,4'$ -二甲氧基- $4''$ -硼酸三苯胺、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和 K_2CO_3 (摩尔比为 1.00:1.20:0.05:2.00) 于圆底两

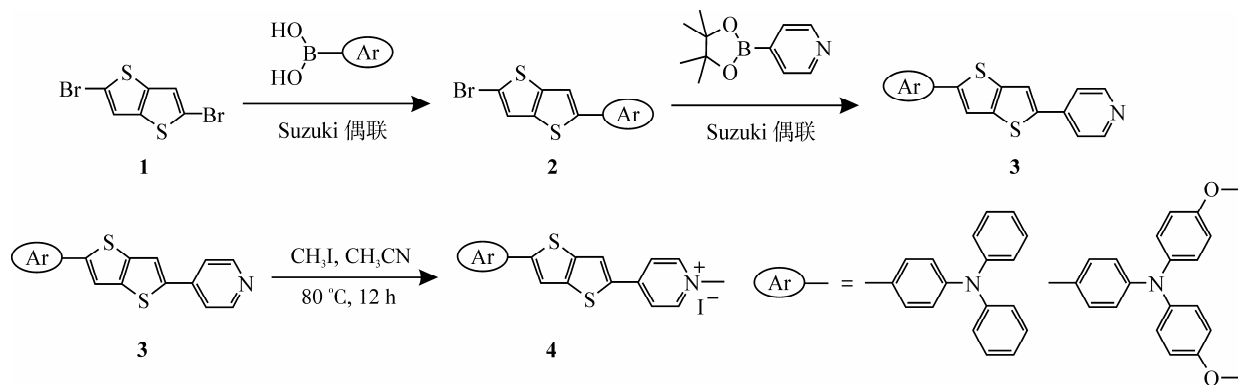


图1 目标化合物的合成路线图

表2 实验所用的仪器设备

主要仪器	生产厂家
真空双排管	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
玻璃仪器	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
核磁共振波谱仪	德国 Bruker 公司
紫外-可见分光光度计	北京普析通用仪器有限公司
荧光光谱仪	日本 HORIBA 公司
旋转蒸发仪	上海爱朗仪器有限公司
紫外线分析仪	美国路阳仪器有限公司
低温冷却液循环泵	上海爱朗仪器有限公司
隔膜真空泵	上海爱朗仪器有限公司
直联旋片式真空泵	威伊真空设备(上海)有限公司
电子分析天平	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
TM Q Exactive Plus TM	赛默飞世尔科技有限公司

口烧瓶中,抽换氮气3次;随后在氮气氛围下,将甲苯/乙醇/水(体积比为8:1:1)的混合溶液注入反应瓶中,加热回流8~10 h,待反应结束后冷却至室温,用水淬灭,并用二氯甲烷萃取。合并有机相后,使用无水硫酸镁干燥过滤,通过减压蒸馏除去有机溶剂,用柱层析法进行分离提纯,淋洗液为二氯甲烷和石油醚的混合溶液。

(2) 化合物3的合成与表征:该目标产物的合成方法与上述实验步骤相同,得到的Pn-TT-TPA为黄色粉末,Pn-TT-TPAM同为黄色粉末,对目标产物结构进行核磁共振氢谱、碳谱和质谱的表征,表征数据如下所示。

Pn-TT-TPA: ^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 8.60 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.52~7.48 (m, 4H), 7.40 (s, 1H), 7.31~7.27 (m, 4H), 7.16~7.12 (m, 4H), 7.10~7.05 (m, 4H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 149.03, 148.86, 148.30, 147.36, 143.24, 141.85, 140.87, 138.85, 129.56, 127.84, 126.87, 125.00, 123.66, 123.22, 119.83, 118.80, 114.41。 HRMS (ESI) m/z : Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$: 460.1068; Found ($\text{M}+\text{H}^+$): 461.1136。

Pn-TT-TPAM: ^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 8.60~8.57 (m, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.51~7.48 (m, 2H), 7.44~7.41 (m, 2H), 7.35 (s, 1H), 7.11~7.07 (m, 4H), 6.95~6.91 (m, 2H), 6.88~6.83

(m, 4H), 3.81 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 156.37, 150.20, 149.09, 148.71, 142.23, 141.34, 141.10, 140.44, 138.40, 127.05, 126.69, 126.05, 120.13, 119.67, 118.17, 114.94, 113.84, 55.63。 HRMS (ESI) m/z : Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: 520.1279; Found ($\text{M}+\text{H}^+$): 521.1352。

(3) 化合物4的合成与表征:将前一步合成的Pn-TT-TPA和Pn-TT-TPAM分别溶于约10 mL甲醇溶液中,然后各自加入2 mL碘甲烷,升温至90 $^{\circ}\text{C}$,搅拌回流12 h。待反应结束后,通过减压蒸馏除去多余溶剂,用柱层析法分离提纯,淋洗液为二氯甲烷、石油醚和少量甲醇的混合溶液。得到的IP-TT-TPA为红色粉末,IP-TT-TPAM为红黑色粉末。对2个产物结构进行核磁共振氢谱、碳谱和质谱的表征,表征数据如下。

IP-TT-TPA: ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.83 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 8.61 (s, 1H), 8.29 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.94 (s, 1H), 7.66 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J=7.7$ Hz, 4H), 7.13 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.00 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.24 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 150.56, 148.09, 147.94, 146.51, 145.33, 145.03, 138.74, 137.13, 129.79, 128.91, 128.22, 126.97, 126.49, 124.00, 122.09, 121.32, 115.55, 46.78。 HRMS (ESI) m/z : Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}_2^+$: 475.1297; Found: 475.1293。

IP-TT-TPAM: ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.81 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 8.57 (s, 1H), 8.26 (d, $J=6.3$ Hz, 2H), 7.84 (s, 1H), 7.55 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 6.95 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 6.77 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 4.23 (s, 3H), 3.75 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 156.31, 151.19, 149.22, 147.93, 145.23, 145.21, 139.22, 138.33, 136.68, 127.34, 126.79, 124.88, 124.17, 121.17, 118.34, 115.11, 114.70, 55.30, 46.72。 HRMS (ESI) m/z : Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2^+$: 535.1508; Found: 535.1508。

2 光物理性质

2.1 基础光物理性质的测试与讨论

为研究目标化合物光物理性质,将目标产物溶

于二甲基亚砜 (DMSO) 中, 进行紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱的测试。

如图 2 所示, Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 最大吸收波长分别为 397 nm 和 408 nm, 后者相比前者红移 11 nm。此红移是分子中引入甲氧基后, 共轭体系的电子云密度增大, 导致电子跃迁的能级差减小, 从而使最大吸收波长发生红移。与 Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 相比, IP-TT-TPA 和 IP-TT-TPAM 最大吸收波长分别红移 69 nm 和 78 nm。碘甲烷的引入使分子结构中形成强电子受体, 进而构建出强给-受体结构, 此结构显著减小了分子带隙, 最终造成甲基化后的最大吸收峰发生显著红移。

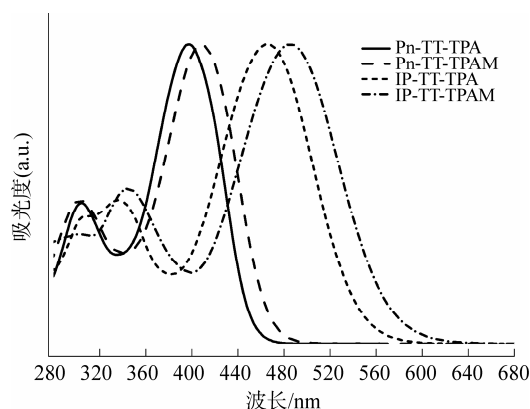


图 2 Pn-TT-TPA、Pn-TT-TPAM、IP-TT-TPA 和 IP-TT-TPAM 的紫外-可见吸收光谱

DMSO 溶液中的荧光光谱(图 3)显示, Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 发射波长分别为 542 nm 和 611 nm, Pn-TT-TPAM 发射波长相比 Pn-TT-TPA 红移 69 nm, 原因是与甲氧基的存在使分子的电子云密度增大有关。然而, IP-TT-TPA 离子化后的发射

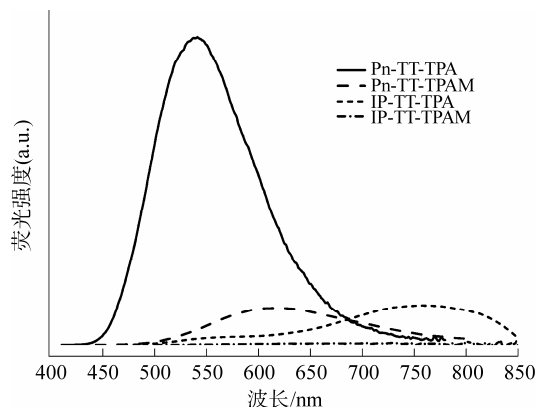


图 3 Pn-TT-TPA、Pn-TT-TPAM、IP-TT-TPA 和 IP-TT-TPAM 在 DMSO 溶液中的荧光发射光谱

波长达到 757 nm, 实现近红外发射, 此现象源于其分子内 D-A 结构的形成减小了激发态和基态间的能级差, 进而引发发射波长红移。

如图 4 所示, 固态下的 Pn-TT-TPA 与 Pn-TT-TPAM 荧光发射波长几乎相同 (532、537 nm), 而 IP-TT-TPA 发射波长达到 706 nm, 进入近红外区域; 而 IP-TT-TPAM 未观察到荧光发射, 主要是强 D-A 结构和分子间 π - π 相互作用导致了低荧光量子产率。4 种产物在不同光源下的颜色如图 5 所示。

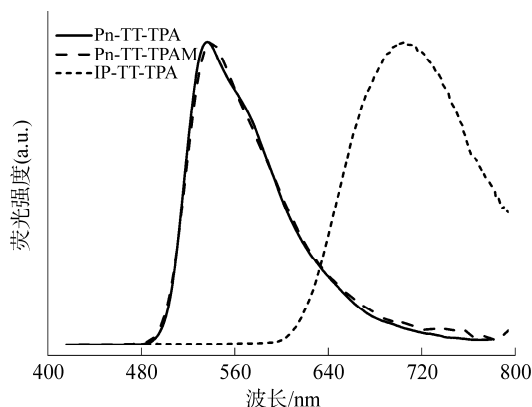


图 4 Pn-TT-TPA、Pn-TT-TPAM 和 IP-TT-TPA 的固体荧光发射光谱图

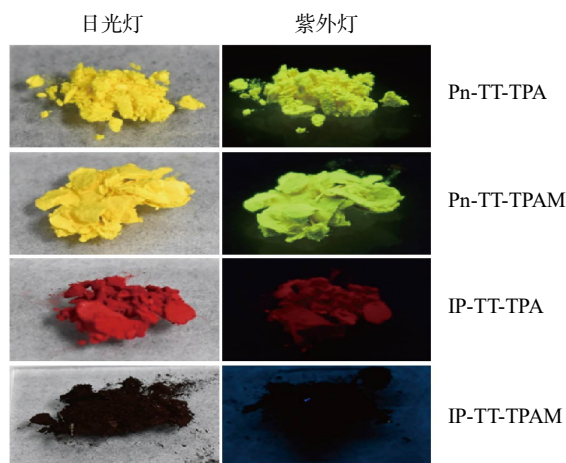


图 5 4 个目标产物在日光灯和紫外灯下的照片

此外, 进一步研究了 Pn-TT-TPA、Pn-TT-TPAM 和 IP-TT-TPA 在聚集态下的发光行为。从图 6 可看出, Pn-TT-TPA 在 DMSO 溶液中的发射峰为 542 nm, 随着水体积分数从 0% 逐渐增加至 30%, 其发射峰发生红移, 且荧光强度减弱, 这是由于随着溶剂极性增加, 诱导了分子内的电荷转移 (Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT), 减少了分子能级差, 并耗散了激发态能量。然而当水体积分

数大于 40% 时, 荧光发射强度明显降低, 此时噻吩并噻吩的刚性结构在聚集态下会形成分子间强的 π - π 相互作用, 导致分子荧光的猝灭。从图 7 可见, Pn-TT-TPAM 在水体积分数为 0%~30% 时, 随着溶剂极性的增加, 发生 TICT 效应, 导致荧光强度减弱。随后, 当水体积分数进一步增至 50% 时, 荧光强度明显增强。此荧光强度增强现象是源于水体积分数的增加引发的分子聚集, 使其运动受限, 进而促进辐射跃迁衰变, 最终促进荧光发射增强。而当水体积分数大于 50% 后, 噻吩并噻吩形成的 π - π 相

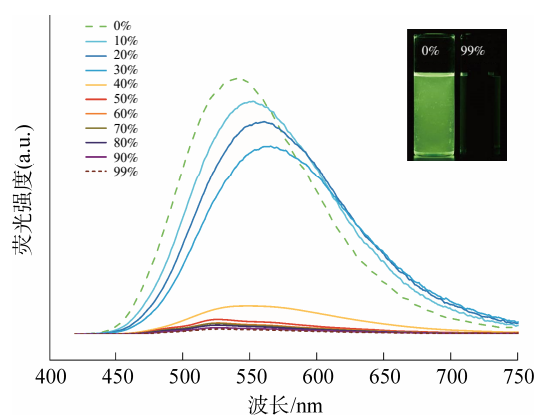


图 6 Pn-TT-TPA 在不同水体积分数下的荧光发射谱图

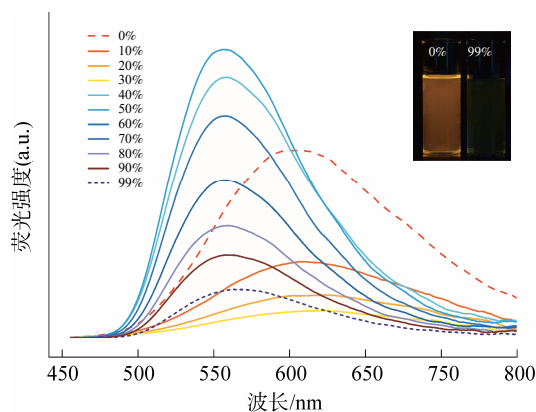


图 7 Pn-TT-TPAM 在不同水体积分数下的荧光发射谱图

互作用成为荧光强度降低的主要诱因。

如图 8 所示, IP-TT-TPA 发射强度随水体积分数的增加而逐渐降低, 造成此现象的具体原因是聚集态下静电相互作用和 π - π 相互作用。Pn-TT-TPA、Pn-TT-TPAM 和 IP-TT-TPA 在不同水体积分数下的荧光发射汇总曲线如图 9 所示。表 3 则汇总了 4 种化合物的基础光物理参数。

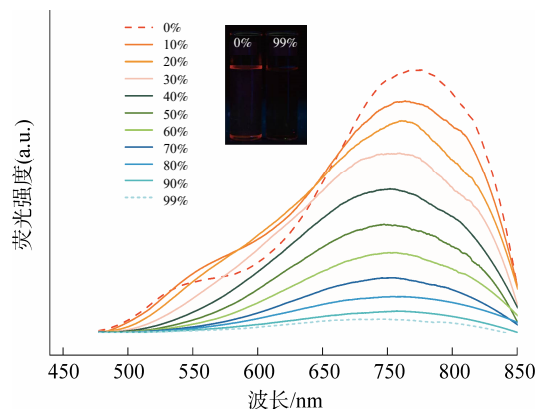


图 8 IP-TT-TPA 在不同水体积分数下的荧光发射谱图

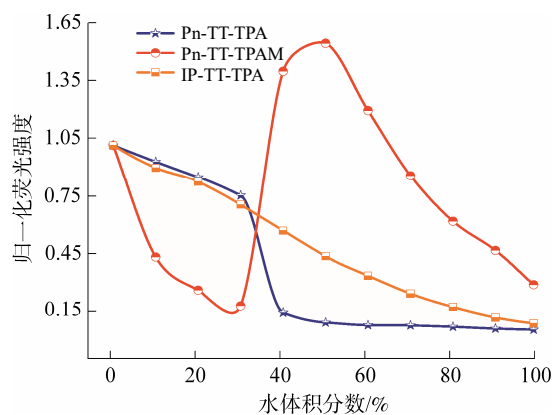


图 9 3 种物质在不同水体积分数下的荧光发射曲线 (液体测试所用溶液浓度均为 10^{-5} mol/L)

3 酸碱响应及荧光编码

将荧光材料与外部刺激结合的策略在构建秘

表 3 光物理性质数据汇总表

化合物	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^{\text{①}}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^{\text{②}}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^{\text{③}}$	$\varepsilon/(10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1})$
Pn-TT-TPA	305, 397	542	528	532	2.845 1, 6.117 3
Pn-TT-TPAM	303, 408	611	570	537	1.851 2, 3.810 0
IP-TT-TPA	306, 336, 466	757	734	706	2.431 1, 2.762 1, 5.768 6
IP-TT-TPAM	304, 345, 486	—	—	—	1.364 0, 1.923 2, 3.727 2

注: ① DMSO 溶液中的荧光发射波长; ② 99% 水体积分数中的荧光发射波长; ③ 固态下的荧光发射波长; “—” 表示未检测到。

密信息记录、存储和传输方面具有良好的应用前景, 具有低成本、快速检测、操作简单易推广、难以仿制等优势, 在实际应用中具有很大潜力。酸碱刺激响应荧光编码是信息保密的一种方法, 并且酸碱刺激响应材料从结构上可以大致分为席夫碱型、吡啶盐类、吡啶类、噻唑类^[20-23]。本文主要以噻吩并噻吩为中心, 并以吡啶取代基为响应基团, 进而设计能够实现酸碱响应的荧光编码材料。

由于吡啶是一个氮原子取代了苯环上的一个碳原子而形成的化合物, 因此含吡啶单元的化合物具有一定的酸刺激响应特性。在合成的4个化合物中选取荧光较强的 Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 进行酸碱刺激响应的测试。

从图 10 可以看出, Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 在四氢呋喃 (THF) 中的荧光强度较强。然而, 当加入盐酸溶液时, 荧光几乎完全猝灭, 这是由于吡啶在酸性环境中能与氢离子结合, 光诱导电子转移

(Photo-induced Electron Transfer, PET) 使分子荧光发生猝灭。而当体系中加入氢氧化钠溶液后, 溶液中氢离子与氢氧根结合, 造成吡啶基团去质子化, 使 PET 过程消失, 实现了荧光恢复。Pn-TT-TPA 荧光强度可完全恢复至初始状态, 但 Pn-TT-TPAM 荧光强度则略有减弱。与此同时, 溶液极性增加诱导 Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 发射峰在荧光恢复后发生红移。当将 Pn-TT-TPA 先制备成纳米粒子, 再加入盐酸, 荧光也未完全猝灭, 并且当分子形成聚集态后, 部分亲水吡啶基团会裸露在纳米粒子表面, 实现与氢离子的结合, 导致荧光的部分猝灭。溶液体系中, 当氢离子被中和后, 荧光强度能够实现明显提升。同时, 酸碱的加入对 Pn-TT-TPA 在水环境的极性影响并未造成其发射波长发生明显红移 (图 11 (a))。相同情况下, 图 11 (b) 说明 Pn-TT-TPAM 纳米粒子也存在相似荧光变化过程。

根据 Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 对酸碱的刺

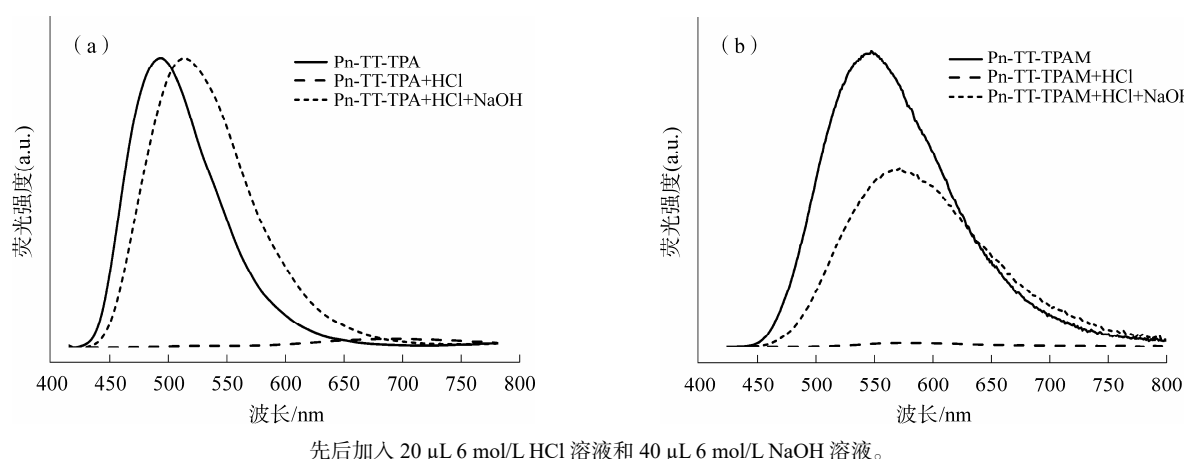


图 10 Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 在 2 mL THF 溶液中的荧光发射光谱

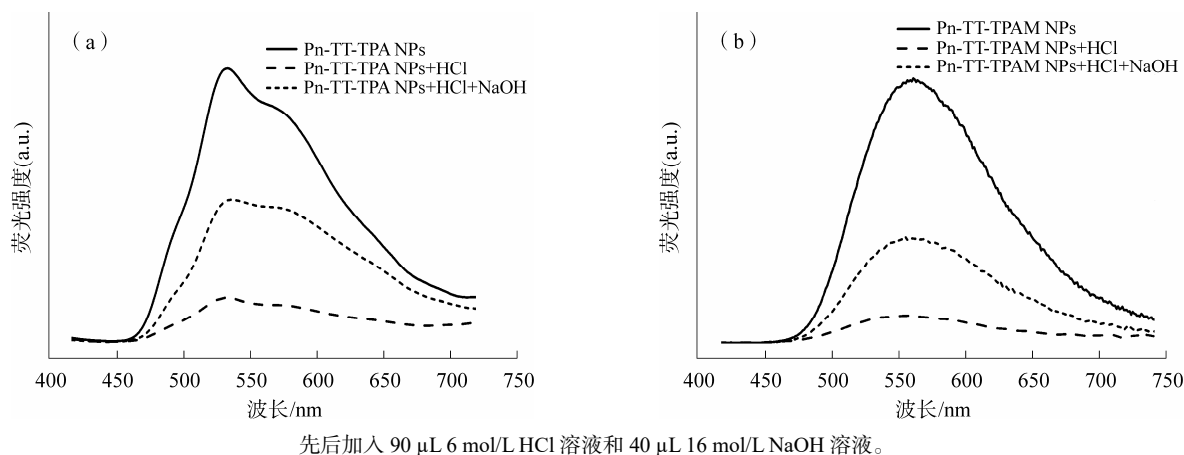


图 11 Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 在 2 mL 水溶液中的荧光发射光谱

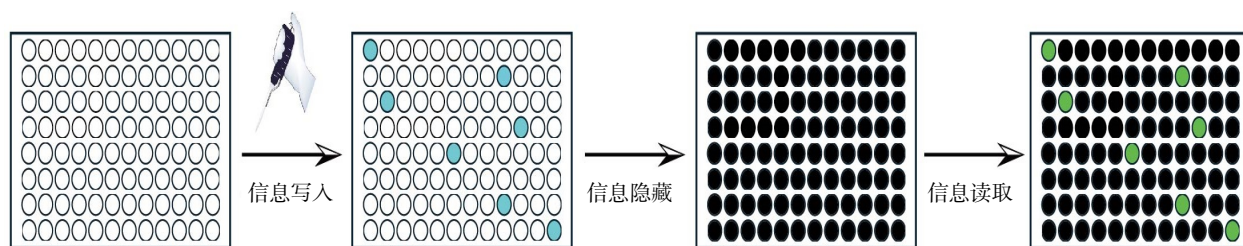


图 12 数据编码的过程图



图 13 用 Pn-TT-TPA 所做的酸碱响应荧光编码图

激响应, 将对其进行信息编码。鉴于荧光材料对酸碱刺激响应现象的不同, 本研究利用 96 孔板进行荧光编码解码的概念性验证。如图 12 原理所示, 采用 Pn-TT-TPA 的 THF 溶液作为编码前驱体, 将其加入到指定孔中, 同时将等体积 THF 加入到剩余孔中, 实现信息输入, 随后向所有孔中加入盐酸溶液, 实现信息隐藏, 再用氢氧化钠溶液以实现信息读取。如图 13 和图 14 所示实验过程: (1) 在紫外线灯照射下, 这些孔呈现出较强荧光信号, 且表示为“2024”和“2025”的信息; (2) 在所有孔中加入 $10\ \mu\text{L}$ ($6\ \text{mol/L}$) 盐酸溶液, 不出所料, 荧光被完全猝灭, 实现了信息隐藏; (3) 当在所有孔中加入 $60\ \mu\text{L}$ ($6\ \text{mol/L}$) 氢氧化钠溶液后, 荧光又立即恢复, 实现了信息读取。通过以上实验验证, 这种酸碱响应的荧光材料在荧光防伪和信息编码领域能够实现概念上的应用。

4 总结

设计合成了以噻吩并[3,2-b]噻吩(TT)为核心的有机荧光材料。首先引入吡啶基团赋予材料酸碱



图 14 用 Pn-TT-TPAM 所做的酸碱响应荧光编码图

响应特性, 随后利用碘甲烷将分子转化为离子化合物, 此修饰行为显著提高了材料的吸收和发射波长, 最终实现了近红外荧光发射。基于 Pn-TT-TPA 和 Pn-TT-TPAM 在不同 pH 值下表现出荧光发射变化的特性, 成功开发了酸碱响应荧光材料, 新型有机荧光材料的设计合成为刺激响应性材料提供了新的思路和潜在应用方向。

参考文献:

- [1] BENSON C R, KACENAUŠKAITE L, VANDENBURGH K L, et al. Plug-and-play optical materials from fluorescent dyes and macrocycles[J]. Chem, 2020, 6(8): 1978-1997.
- [2] ZHU H, LI Q, ZHU W J, et al. Pillararenes as versatile building blocks for fluorescent materials[J]. Accounts of materials research, 2022, 3(6):658-668.
- [3] CHANG M J, CHEN W N, XUE H D, et al. Conjugation-extended viologens with thiophene derivative bridges: near-infrared electrochromism, electrofluorochromism, and smart window applications[J]. Journal of materials chemistry C, 2020, 8(45):16129-16142.

- [4] JONES A L, SCHANZE K S. Fluorescent charge-transfer excited states in acceptor derivatized thiophene oligomers[J]. *The journal of physical chemistry A*, 2020, 124(35):7001-7013.
- [5] PAREDIS S, CARDEYNAELS T, DECKERS J, et al. Bridge control of photophysical properties in benzothiazole-phenoxazine emitters-from thermally activated delayed fluorescence to room temperature phosphorescence[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2022, 10(12):4775-4784.
- [6] CINAR M E, OZTURK T. Thienothiophenes, dithienothiophenes, and thienoacenes: syntheses, oligomers, polymers, and properties[J]. *Chemical reviews*, 2015, 115(9):3036-3140.
- [7] ISCI R, TEKIN E, KAYA K, et al. Tetraphenylethylene substituted thienothiophene and dithienothiophene derivatives: synthesis, optical properties and OLED applications[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2020, 8(23):7908-7915.
- [8] ZHOU B J, DAI T T, ZHOU J L, et al. Conjugated D- π -A photovoltaic polymers containing thieno[3,2-*b*]thiophene π -bridge[J]. *Materials chemistry frontiers*, 2024, 8(6): 1563-1590.
- [9] RAFIQ A, ASLAM S, AHMAD M, et al. Recent synthetic approaches towards thienothiophenes: a potential template for biologically active compounds[J]. *Molecular diversity*, 2024, 28(3):1793-1821.
- [10] WANG K, OU X W, NIU X F, et al. Aggregation-induced circularly polarized luminescence and delayed fluorescence enabled by activating high-level reverse intersystem crossing[J]. *Aggregate*, 2025, 6(1):e667.
- [11] WANG H S, WANG Y, ZHENG Z H, et al. Reasonable design of NIR AIEgens for fluorescence imaging and effective photothermal/photodynamic cancer therapy[J]. *Journal of materials chemistry B*, 2022, 10(9):1418-1426.
- [12] ZHANG C H, LI M, LIANG W D, et al. Substituent effect on the properties of pH fluorescence probes containing pyridine group[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(19):5735-5739.
- [13] 龚家亮, 赵树杨, 郭星星, 等. 刺激响应荧光材料研究进展[J]. *广东化工*, 2019, 46(6):117-118, 131.
- [14] YUNYAEVA O, HEAN D E, WOLF M O. Restricted rotation and tunable fluorescence in atropisomeric naphthyl pyridine chromophores[J]. *Organic & biomolecular chemistry*, 2023, 21(48):9623-9629.
- [15] ZHANG S N, HUANG M M, LU H, et al. Three-arm star-shaped aniline derivatives: tunable photoluminescence, aggregation-induced emission and reversible acid-base vapor fluorescence response[J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 2022, 432:114098.
- [16] ZHANG S W, LI D, WANG X Y, et al. Aggregation-induced emission properties of pyridyl-containing tetra-arylethenes[J]. *Luminescence*, 2021, 64(3):958-963.
- [17] JI H W, CHEN H H, MAO T Z, et al. Encryption-decryption strategy of high security constructed via encoded fluorescence sensing and linear discriminant analysis technique[J]. *Advanced optical materials*, 2023, 11(23):2300991.
- [18] NAGARKAR A A, ROOT S E, FINK M J, et al. Storing and reading information in mixtures of fluorescent molecules[J]. *ACS central science*, 2021, 7(10):1728-1735.
- [19] MA J L, DONG Y W, YU Z, et al. A pyridine based Schiff base as a selective and sensitive fluorescent probe for cadmium ions with "turn-on" fluorescence responses [J]. *New journal of chemistry*, 2022, 46(7):3348-3357.
- [20] DIXIT M K, MUKHERJEE M, SAHU B K, et al. Dual responsive fluorescence switching of organohydrogel towards base/acid[J]. *Molecular systems design & engineering*, 2024, 9(12):1210-1214.
- [21] FENG X J, TIAN P Z, XU Z, et al. Fluorescence-enhanced chemosensor for metal cation detection based on pyridine and carbazole[J]. *The journal of organic chemistry*, 2013, 78(22):11318-11325.
- [22] GAYATHRI P, RAVI S, KARTHIKEYAN S, et al. Pyridine nitrogen position controlled molecular packing and stimuli-responsive solid-state fluorescence switching: supramolecular complexation facilitated turn-on fluorescence[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(14):2642-2649.
- [23] ISCI R, RAHIMI VARZEGHANI A, KAYA K, et al. Triphenylamine/tetraphenylethylene substituted 4-thieno[3,2-*b*]thiophen-3-ylbenzonitriles: synthesis, photophysical-electronic properties, and applications[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2022, 10(4):1605-1615.

(责任编辑 章践立)