

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-11

力致发光和力致荧光变色双重响应圆偏振热激活 延迟荧光材料

郭 志¹⁺, 宋子存²⁺, 刘贻乐¹, 梁家琪¹, 谢张扬¹, 黄绮婷¹,
许炳佳^{1*}, 池振国¹

(1. 五邑大学 化学与环境工程学院, 广东 江门 529020;

2. 华南师范大学 化学学院, 广东 广州 510006)

摘要: 本研究通过将咔唑给体引入含轴手性联二萘结构的对苯二腈受体中, 获得了经典的圆偏振热激活延迟荧光(CP-TADF)分子(*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN。研究发现, 这两个对映体除了在溶液中可发射不对称因子分别为 $+2.4\times 10^{-4}$ 和 -2.6×10^{-4} 的CP-TADF外, 还表现出优异的聚集诱导发光(AIE)性能。其在晶体状态下的荧光量子产率分别可达30%和28%。更重要的是, (*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN在机械力作用下可直接发出黄色力致发光(ML), 是首例被报道的能发射黄色ML的CP-TADF材料。此外, 在外力和溶剂蒸气刺激下, 其光致发光颜色可在绿色和黄色之间转换, 表现出可逆的力致荧光变色(MFC)特性。这些结果表明, (*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN是兼具MFC和ML特性的AIE型CP-TADF材料。基于(*S*)-Cz₂CN的力刺激响应特性, 本研究进一步展示了其在无墨书写方面的应用潜力。

关键词: 圆偏振发光; 热激活延迟荧光; 聚集诱导发光; 力致发光; 力致荧光变色

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260225

CSTR: 32170.14.CJL.20260225

Circularly Polarized Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with Mechanoluminescence and Mechanofluorochromism Properties

GUO Zhi¹⁺, SONG Zicun²⁺, LIU Yile¹, LIANG Jiaqi¹, XIE Zhangyang¹, HUANG Qiting¹,
XU Bingjia^{1*}, CHI Zhenguo¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2. School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Author, E-mail: bingjiayu@m.scnu.edu.cn

Abstract: In this work, classic circularly polarized thermally activated delayed fluorescence (CP-TADF) molecules (*R*)-Cz₂CN and (*S*)-Cz₂CN were obtained by introducing two carbazoles into a terephthalonitrile moiety bearing an axially chiral binaphthyl structure. It was found that the two enantiomers not only emitted CP-TADF with dissymmetry factors of $+2.4\times 10^{-4}$ and -2.6×10^{-4} in solution, but also exhibited excellent aggregation-induced emission (AIE) properties. Their fluorescence quantum yields in the crystalline state reached 30% and 28%, respectively. More importantly, (*R*)-Cz₂CN and (*S*)-Cz₂CN could directly emit yellow mechanoluminescence (ML) under mechanical force, representing the first reported CP-TADF luminophore capable of emitting yellow ML. Furthermore, under

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(52473194); 广东省普通高校自然科学类高端装备制造(智能机器人、新材料)重点领域项目(2024ZDZX3008)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (52473194); Key Area Project for High-End Equipment Manufacturing (Intelligent Robotics, New Materials) of Department of Education of Guangdong Province (2024ZDZX3008)

+ 这些作者对本研究贡献同等。

the stimuli of external force and solvent vapor, their photoluminescence color could be switched between green and yellow, exhibiting reversible mechanofluorochromic (MFC) behavior. These results indicate that (*R*)-Cz₂CN and (*S*)-Cz₂CN are AIE-active CP-TADF materials possessing both MFC and ML characteristics. Based on the force-stimuli-responsive properties of (*S*)-Cz₂CN, this study further demonstrated its potential application in ink-free writing.

Keywords: circularly polarized luminescence; thermally activated delayed fluorescence; aggregation-induced emission; mechanoluminescence; mechanofluorochromism

1 引 言

圆偏振热激活延迟荧光(Circularly Polarized Thermally Activated Delayed Fluorescence, CP-TADF)材料将手性圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)与热激活延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)机制相结合,既能通过反系间窜越(Reverse Intersystem Crossing, RISC)实现三重态激子的高效利用,将理论内量子效率提升至100%,又可输出具有手性特征的偏振发光信号,在三维显示、手性识别、量子信息存储、圆偏振电致发光器件等领域展现出重要的应用潜力。^[1-7]然而,传统的CP-TADF分子通常含有大共轭平面骨架结构,分子间较强的 π - π 相互作用与偶极-偶极相互作用导致其在固态、薄膜等高浓度聚集态下发生严重的聚集诱导猝灭(Aggregation-Caused Quenching, ACQ),发光效率大幅衰减,极大限制了材料的实际应用。^[8-10]聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)效应的发现为解决ACQ难题提供了重要途径。^[11]AIE分子在稀溶液中因分子内转动、振动等运动活跃,非辐射跃迁占主导而发光微弱;在聚集态下,分子内运动受限有效抑制非辐射损耗,使发光显著增强。^[12]将AIE特性引入CP-TADF体系,构筑AIE型CP-TADF材料,可在保留手性光学响应与高效激子利用能力的同时,解决固态发光猝灭问题,为高性能固态CP-TADF材料的设计与应用奠定基础。^[13]目前,AIE型CP-TADF材料已在电致发光器件中展现出优异性能,但面向智能响应场景的功能拓展仍存在明显不足。^[14-16]

力刺激响应有机发光材料是一类重要的智能光学材料。^[17]其中,力致荧光变色(Mechanofluorochromism, MFC)和力致发光(Mechanoluminescence, ML)最具应用潜力。^[18, 19]力致荧光变色材料在外力(研磨、挤压、拉伸、刮擦等)作用下,通过分子构象、堆积或晶型转变实现荧光波长的可逆

调控;力致发光材料可直接将机械能转化为光能,无需外加紫外激发源,在应力可视化传感、结构监测、柔性触控、信息加密等领域具有独特优势。^[20, 21]与传统CP-TADF材料类似,力刺激响应发光分子大多受ACQ效应影响,在聚集态下发光强度较低、响应灵敏度较差、信号对比度较弱,难以满足固态智能响应器件的实际使用要求。AIE特性的引入有效解决了这一难题。AIE型力响应材料在聚集态下保持高效发光,且分子堆积的可调性更易实现灵敏、可逆的力致光学响应,极大地拓展了力刺激响应发光材料的应用范围。当前,AIE型CP-TADF材料与AIE型力刺激响应材料均已取得阶段性进展。^[22-24]然而,同时兼具AIE、CP-TADF、MFC和ML四重特性的有机发光材料却少有报道。^[25-28]单一功能材料目前已无法满足高端光电子器件对多模态、高集成、智能响应的需求。仅具备CP-TADF特性的材料无法实现对外力刺激的实时、可视化光学响应,难以应用于动态传感与原位调控场景;仅具备力致荧光变色或力致发光特性的材料缺乏圆偏振光学信号,无法满足手性信息编码、三维光信息输出、高精度手性传感等高级需求。因此,将CP-TADF与MFC、ML协同整合在单一AIE分子中,开发具有力刺激响应特性的AIE型CP-TADF材料,是推动多功能有机发光材料发展的关键。

本研究报道一种兼具MFC和ML特性的AIE型CP-TADF材料。通过将咪唑给体引入到连接了轴手性联二萘结构的对苯二腈受体中构建出经典的CP-TADF分子(*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN。^[29]研究发现,两个对映体除了在溶液中可发射不对称因子(g_{lum})分别为 $+2.4 \times 10^{-4}$ 和 -2.6×10^{-4} 的CP-TADF外,还表现出显著的AIE特性。其在晶体状态下的荧光量子产率分别可达30%和28%。更重要的是,在外力作用下,(*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN的晶体粉末可发出发射明显的黄色ML。这也是首例能发射黄色ML的CP-TADF材料。经研磨,

两个对映体的CP-TADF颜色可从绿色变为黄色,并且在溶剂蒸气的刺激下从黄色恢复至绿色,表现出可逆的MFC特性。在此基础上,展示了所获得的AIE型CP-TADF材料在无墨书写方面的应用潜力。这些结果表明,对映体(*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN有望应用于防伪、传感、光电子器件等领域。

2 实验

2.1 化合物合成

对映体(*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN参考文献方法合成,^[29]合成路线如图1所示。在氩气保护下,将四氟对苯二腈(1.00 g, 5.00 mmol)和(*R/S*)-1,1'-联-2-萘酚(1.43 g, 5.00 mmol)加入到250 mL三颈烧瓶中,加入15 mL的超干*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶解,加入无水K₂CO₃(1.38 g, 10.00 mmol),室温下反应12小时。随后,加入9*H*-咔唑(2.00 g, 12 mmol)和无水K₂CO₃(1.38 g, 10.00 mmol),室温下再反应12小时。反应结束后,将反应液倒入200 mL冰饱和氯化铵水溶液中,抽滤。将滤渣溶于二氯甲烷中,加入无水硫酸钠干燥,抽滤。滤液使用旋转蒸发仪浓缩得到粗产物。粗产物使用硅胶柱层析法进行分离提纯,流动相为二氯甲烷/石油醚(V/V=1:2)。产物经二氯甲烷与甲醇重沉淀,得到绿色固体粉末。

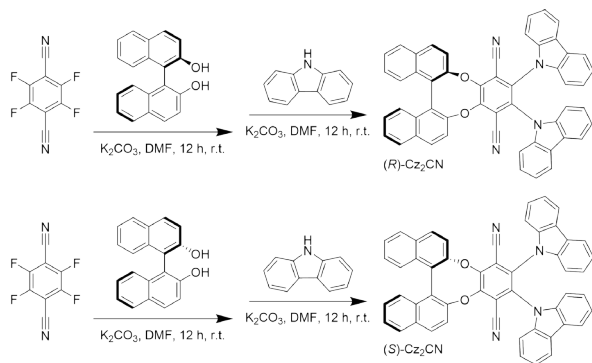


图1 (*R*)-Cz₂CN和(*S*)-Cz₂CN的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes of (*R*)-Cz₂CN and (*S*)-Cz₂CN.

(*R*)-Cz₂CN固体粉末的质量为2.33 g,产率为62.0%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.18-8.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.07-8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.77-7.73 (m, 4H), 7.64-7.59 (m, 4H), 7.57-7.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.49 - 7.46 (m, 2H), 7.26 - 7.21 (m, 2H), 7.18 - 7.14 (m, 4H), 6.97-6.93 (m, 2H), 6.77-6.74 (m, 2H), 6.70-6.67 (d, *J* = 8.1

Hz, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, *d*₆-DMSO): δ 151.31, 148.72, 139.28, 139.12, 135.54, 131.90, 131.14, 128.67, 127.76, 126.56, 125.85, 125.41, 125.33, 123.99, 122.75, 122.69, 121.06, 120.68, 120.65, 120.00, 119.94, 114.14, 111.89, 110.79, 110.61. ESI-MS *m/z*: [M+H]⁺ C₅₆H₂₉N₄O₂⁺, calcd. for, 741.22905; found, 741.22757.

(*S*)-Cz₂CN固体粉末的质量为2.03 g,产率为54.2%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.18-8.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.07-8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.77-7.72 (m, 4H), 7.64-7.59 (m, 4H), 7.57-7.54 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.49 - 7.46 (m, 2H), 7.25 - 7.21 (m, 2H), 7.18 - 7.14 (m, 4H), 6.97-6.92 (m, 2H), 6.77-6.73 (m, 2H), 6.70-6.67 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 151.09, 149.29, 138.89, 138.35, 135.05, 132.44, 132.07, 131.80, 128.60, 127.66, 126.77, 126.63, 125.87, 125.09, 124.97, 124.17, 123.95, 121.38, 121.08, 120.64, 120.35, 119.89, 114.44, 111.74, 109.70, 109.66. ESI-MS *m/z*: [M+H]⁺ C₅₆H₂₉N₄O₂⁺, calcd. for, 741.22905; found, 741.22821.

2.2 样品表征

2.2.1 分子结构表征

核磁共振氢谱(¹H NMR)和碳谱(¹³C NMR)使用德国Bruker公司(Bruker AVANCD NEO, 600)核磁共振波谱仪进行测试。测试溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)或氘代二甲基亚砜(*d*₆-DMSO),内标为四甲基硅烷(TMS),测试温度为室温。

质谱(MS)使用美国Thermo公司DSQ气质联用仪和MAT95XP高分辨质谱仪进行测试。

X射线粉末衍射(XRD)测试在日本理学(Ultima IV)X射线粉末衍射仪进行,扫描速度为5°/min (2θ),测试温度为室温。

2.2.2 光学表征

紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱测试使用日本Hitachi公司(U-3900)紫外分光光度仪进行,测试气氛为空气,测试温度为室温。

稳态发光光谱、荧光衰减曲线和荧光量子产率测试在英国Edinburgh公司(FLS980)瞬态稳态荧光光谱仪测得。

样品的力致发光变色和力致发光表征中涉及的发射光谱在美国Ocean Optics公司(QE65 Pro)微

型光纤光谱仪测得。

圆二色(Circular Dichroism, CD)光谱测试在日本 JASCO 公司的 J-1700 圆二色谱仪进行,测试温度为室温,测试溶液为二氯甲烷,样品浓度为 100 μM 。

圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)光谱测试使用日本 JASCO 公司的 CPL-300 圆偏振荧光光谱仪进行。

2.2.3 热性质测试

差示扫描量热曲线(DSC)采用美国 TA 公司 (NETZSCH-Q20)差示扫描量热仪测得,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试气氛为氮气。

3 结果与讨论

3.1 光物理性质

图 2a 所示为对映体(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 在

环己烷溶液中的紫外-可见吸收光谱和光致发光 (PL) 光谱。(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 在 330 nm、410 nm 和 430 nm 处有都有吸收峰。其中,330 nm 处为联二萘的 π - π^* 跃迁吸收,410 nm 和 430 nm 为咔唑到对苯二腈的分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)跃迁吸收。在 365 nm 紫外光激发下,两个对映体在环己烷溶液中发射蓝光,其最大发射波长均为 480 nm。从环己烷到 *N,N*-二甲基甲酰胺,随着溶剂极性的增加,化合物的吸收波长几乎不变(图 2b 和 2c)。然而,其 PL 光谱从 480 nm 逐渐红移至 568 nm,同时强度不断降低(图 2d 和 2e)。该结果说明,(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 均表现出 ICT 特性。这有利于减小分子的单重态-三重态能隙,促进 RISC 过程的发生,从而在室温下实现 TADF 发射。

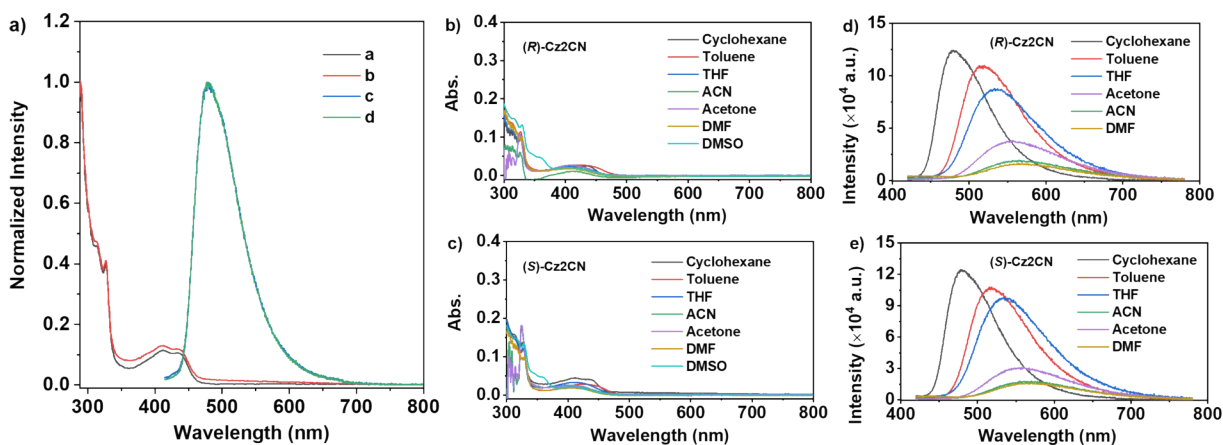


图 2 a) 对映体(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 的紫外-可见吸收光谱和 PL 光谱:a 为(*R*)-Cz₂CN 的紫外-可见吸收光谱,b 为(*S*)-Cz₂CN 的紫外-可见吸收光谱,c 为(*R*)-Cz₂CN 的 PL 光谱,d 为(*S*)-Cz₂CN 的 PL 光谱;b) (*R*)-Cz₂CN 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱,THF、ACN、DMF 和 DMSO 分别为四氢呋喃、乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷;c) (*S*)-Cz₂CN 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱;d) (*R*)-Cz₂CN 在不同溶剂中的 PL 光谱;e) (*S*)-Cz₂CN 在不同溶剂中的 PL 光谱。(浓度: 10 μM ,激发波长: 365 nm)

Fig. 2 a) UV-Vis absorption and PL spectra of the enantiomers (*R*)-Cz₂CN and (*S*)-Cz₂CN: a, UV-Vis absorption spectrum of (*R*)-Cz₂CN; b, UV-Vis absorption spectrum of (*S*)-Cz₂CN; c, PL spectrum of (*R*)-Cz₂CN; d, PL spectrum of (*S*)-Cz₂CN. b) UV-Vis absorption spectra of (*R*)-Cz₂CN in different solvents. THF, ACN, DMF, and DMSO represent tetrahydrofuran, acetonitrile, *N,N*-dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide, respectively. c) UV-Vis absorption spectra of (*S*)-Cz₂CN in different solvents. d) PL spectra of (*R*)-Cz₂CN in different solvents. e) PL spectra of (*S*)-Cz₂CN in different solvents. (Concentration: 10 μM , Excitation: 365 nm)

为研究两个对映体在基态和激发态下的手性光学性质,测试了其在溶液中的 CD 和 CPL 光谱。如图 3a 所示,(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 在 315 nm 和 420 nm 附近呈现出明显的 CD 信号。其中,320 nm 附近的信号很可能源自于联二萘单元的 π - π^* 跃迁吸收,而 420 nm 附近的信号则可归属于咔唑到对苯二腈的 ICT 跃迁吸收。这表明联二萘成功

将手性转移至非手性的咔唑-对苯二腈这一给体-受体单元。与此同时,在环己烷中,(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 的 CPL 光谱在 480 nm 附近呈现明显的镜像对称信号(图 3b)。其不对称因子 g_{lum} 值分别为 $+2.4 \times 10^{-4}$ 和 -2.6×10^{-4} 。这说明,两个对映体的给体-受体结构单元在激发态下仍能保持手性,从而发射 CPL。图 3c 为两个对映体在室温下于环

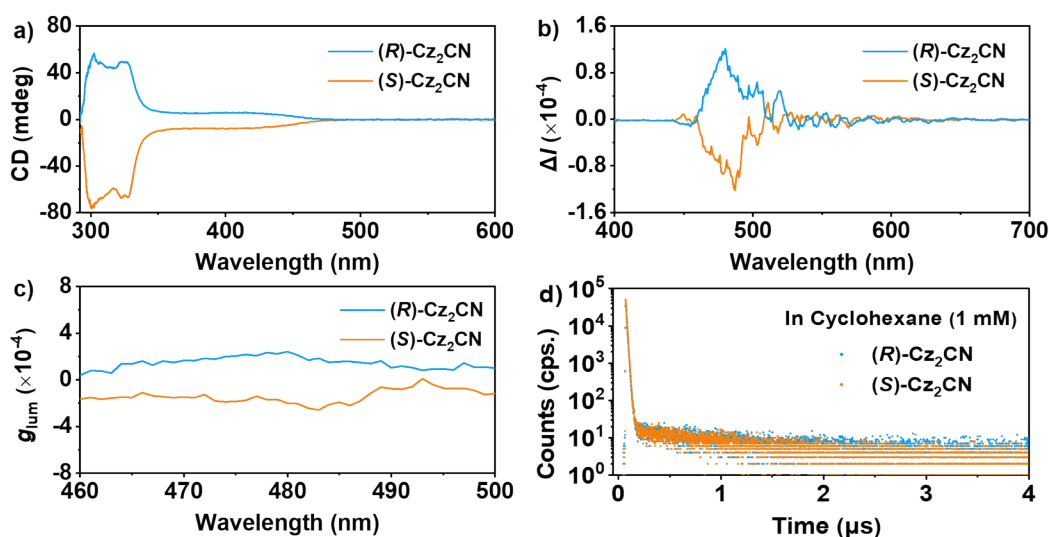


图3 a) (R)-Cz₂CN 和 (S)-Cz₂CN 在二氯甲烷中的 CD 光谱 (浓度: 100 M); b) (R)-Cz₂CN 和 (S)-Cz₂CN 在环己烷中的 CPL 光谱 (浓度: 1 mM; 激发波长: 365 nm); c) (R)-Cz₂CN 和 (S)-Cz₂CN 在环己烷中的不对称因子 (浓度: 1 mM; 激发波长: 365 nm); d) (R)-Cz₂CN 和 (S)-Cz₂CN 在除氧的环己烷中的发光衰减曲线 (浓度: 1 mM; 激发波长: 365 nm)。

Fig. 3 a) CD spectra of (R)-Cz₂CN and (S)-Cz₂CN in dichloromethane (Concentration: 100 M); b) CPL spectra of (R)-Cz₂CN and (S)-Cz₂CN in cyclohexane (Concentration: 1 mM; Excitation: 365 nm); c) The glum values of (R)-Cz₂CN and (S)-Cz₂CN in cyclohexane (Concentration: 1 mM; Excitation: 365 nm); d) Emission decay curves of (R)-Cz₂CN and (S)-Cz₂CN in degassed cyclohexane (Concentration: 1 mM; Excitation: 365 nm).

己烷中的发光衰减曲线。拟合的结果显示, (R)-Cz₂CN 和 (S)-Cz₂CN 在空气中均同时存在瞬时荧光 (τ_{PF} 分别为 9.80 ns 和 9.90 ns) 和延时荧光 (τ_{DF} 分别为 0.71 μ s 和 0.81 μ s) 组分。这些实验结果证明, (R)-Cz₂CN 和 (S)-Cz₂CN 在环己烷中具有 CP-TADF 发射特性。

3.2 聚集诱导发光研究

为探讨化合物的 AIE 性质, 测试了它们在不同水体积分数 H₂O/THF 混合溶剂中的 PL 光谱 (图 4)。在纯 THF 中, (R)-Cz₂CN 和 (S)-Cz₂CN 的发光较弱, 最大发射波长为 538 nm。随着不良溶剂水含量的增加, 两者的发光强度持续降低, 最大发

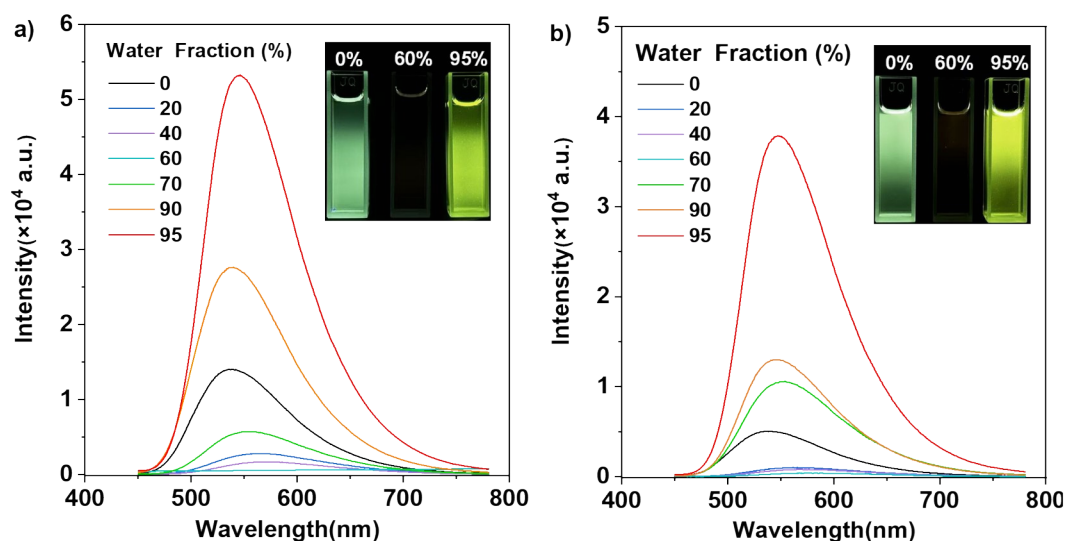


图4 (R)-Cz₂CN a) 和 (S)-Cz₂CN b) 在不同含水量的 H₂O/THF 混合溶剂中的 PL 光谱。插图为化合物在纯 THF 以及含水量分别为 60 % 和 95 % 的 H₂O/THF 混合溶剂中的荧光照片。(浓度: 10 μ M, 激发波长: 365 nm)

Fig. 4 PL spectra of (R)-Cz₂CN a) and (S)-Cz₂CN b) in H₂O/THF mixtures with different water fractions. Insets are the fluorescent images of the compounds in THF and in the H₂O/THF mixtures with water fractions of 60 % and 95 %, respectively. (Concentration: 10 μ M; Excitation: 365 nm)

射波长逐渐红移;当水含量增至 60 % 时,发光强度降至最低,最大发射波长红移至 578 nm。然而,当水含量达到 70 % 后,两个对映体的发光强度突然急剧增强,并在水含量为 95 % 时达到最大,分别较纯 THF 中增强了 3.8 倍和 6.75 倍。 (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 在不同混合溶剂中的紫外-可见吸收光谱(图 5)显示,当水含量达到 70 % 及以上时出现了 Mie 散射,表明在该含水量下体系中形成了纳米聚集体。上述实验结果表明, (R) -Cz

₂CN 和 (S) -Cz₂CN 均具有扭曲分子内电荷转移-聚集诱导发光(TICT-AIE)特性。在稀溶液中,两个对映体的芳香基团可自由转动或振动,导致激发态能量主要通过非辐射跃迁途径快速耗散,因此发光强度较弱;而当分子聚集形成纳米粒子后,分子内运动受到限制,非辐射衰减通道被阻断,激发态能量转而以辐射跃迁形式释放,发光强度急剧增强,从而表现出 TICT-AIE 性质。换言之, (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 是 AIE 型 CP-TADF 分子。

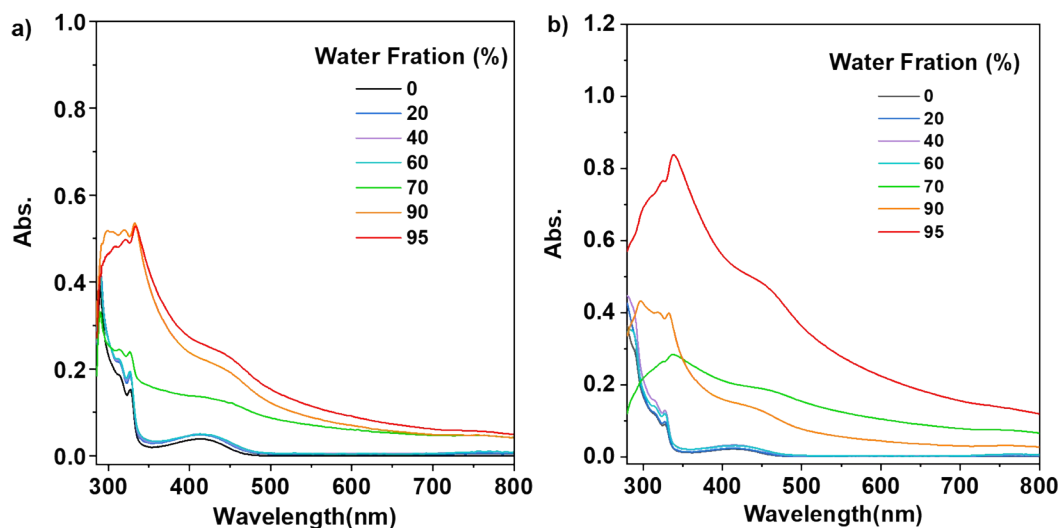


图 5 (R) -Cz₂CN a) 和 (S) -Cz₂CN b) 在不同含水量的水/THF 混合溶液中的紫外-可见吸收光谱。(浓度: 10 μ M; 激发波长: 365 nm)

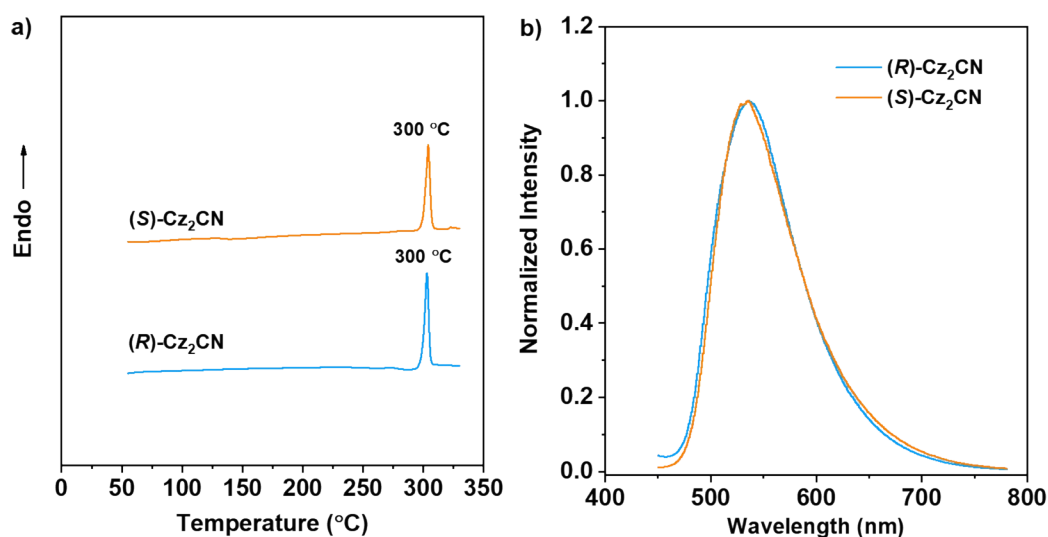
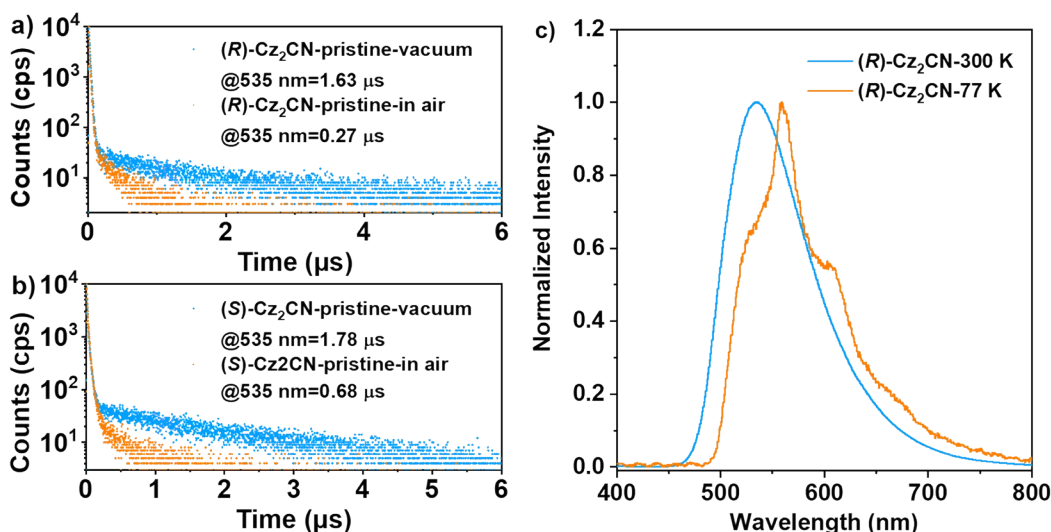
Fig. 5 UV-Vis spectra of (R) -Cz₂CN a) and (S) -Cz₂CN b) in H₂O/THF mixtures with different water fractions (Concentration: 10 μ M; Excitation: 365 nm).

3.3 力刺激响应性质研究

随后,以四氢呋喃为良溶剂、甲醇为不良溶剂在超声作用下通过重沉淀获得了 (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 的固体粉末。如图 6a 所示,两个对映体的固体粉末的 DSC 曲线上仅存在一个位于 300 °C 附近的熔融峰。这些结果说明,化合物的原始样品是由微晶组成的。在晶体状态下, (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 均能发射强烈的绿光,其最大发射波长($\lambda_{em,max}$)位于 535 nm(图 6b)。值得注意的是,在室温空气中,它们的荧光量子产率分别可达 30 % 和 28 %。这进一步证实了两个对映体的 AIE 性质。为研究 (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 在晶体状态下的激发态性质,对其进行了荧光寿命测试。如图 7a 和 7b 所示,在真空条件下, (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 的瞬时发光寿命分别为 17.10 ns 和 17.11 ns,并同时存在明显的延迟发光寿命(1.63 μ s 和 1.78 μ s)。瞬时与延迟双组分寿命的出现,初步

表明这两个化合物很可能在晶体状态下同样具有 TADF 特性。当样品暴露于空气中时,其延迟发光寿命显著缩短至 0.27 μ s 和 0.68 μ s,这进一步确认了延迟成分来源于三重态激子。在空气中,两个样品的延迟发光寿命值差别较大。这很可能与样品的晶体颗粒大小不同导致受氧气的猝灭程度存在差异有关。通过 300 K 下的荧光发射光谱和 77 K 下的磷光发射光谱,计算得到两个对映体的单重态-三重态能隙(ΔE_{ST})均为 0.09 eV(图 7c)。极小的 ΔE_{ST} 值使得三重态激子能够有效利用热能克服能垒跃迁至单重态从而发生高效 RISC,进而实现 TADF 发射。上述结果表明,AIE 型手性分子 (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 在晶体状态下同样能发射 TADF。

有趣的是,经机械力研磨后, (R) -Cz₂CN 和 (S) -Cz₂CN 的最大发射波长可从 535 nm 红移至 560 nm,发光颜色由绿色转变为黄色(图 8),表现出独

图6 (R)-Cz₂CN和(S)-Cz₂CN的原始样品的DSC曲线a)和PL光谱图b)。Fig. 6 DSC curves a) and PL spectra b) of the pristine samples of (R)-Cz₂CN and (S)-Cz₂CN.图7 a) (R)-Cz₂CN在空气和真空中的荧光衰减曲线;b) (S)-Cz₂CN在空气和真空中的荧光衰减曲线;c) (R)-Cz₂CN在300 K下的荧光光谱和在77 K的磷光光谱。(激发波长:365 nm)Fig. 7 a) Emission decay curves of (R)-Cz₂CN under different atmospheres at room temperature; b) Emission decay curves of (S)-Cz₂CN under different atmospheres at room temperature; c) Fluorescence (300 K) and phosphorescence (77 K) spectra of (R)-Cz₂CN. (Excitation: 365 nm)

特的MFC性质。其研磨样品在室温空气中的瞬时荧光寿命分别为17.39 ns和17.44 ns,并同时存在明显的延迟发光寿命(1.27 μ s和1.37 μ s)。瞬时与延迟双组分寿命的出现,以及在真空条件下延迟寿命的增加,表明这两个化合物的研磨样品同样具有TADF特性。进一步研究发现,将研磨样品置于DCM蒸气中熏蒸约15分钟后,最大发射波长又恢复至535 nm,表明该MFC过程具有可逆性。随后,通过粉末XRD和DSC测试进一步探究了其MFC机制。XRD的表征结果显示(图9a),原始粉末和熏蒸后的样品均呈现尖锐的衍射

峰,且峰的位置相似,表明二者具有相同的晶型结构。相比之下,研磨样品的衍射峰则基本消失。DSC曲线显示(图9b),原始样品和熏蒸样品仅在300 $^{\circ}$ C附近存在明显的熔融峰,而研磨样品则在260 $^{\circ}$ C附近出现额外的冷结晶峰。上述结果表明,机械力作用使(R)-Cz₂CN和(S)-Cz₂CN从高度有序的晶态转变为无序的无定形态,分子堆积方式发生了改变;而DCM蒸气可使研磨样品恢复至初始晶型,从而实现可逆的MFC。

进一步研究发现,(R)-Cz₂CN和(S)-Cz₂CN的晶体粉末在机械力刺激下能直接产生黄色荧光,表

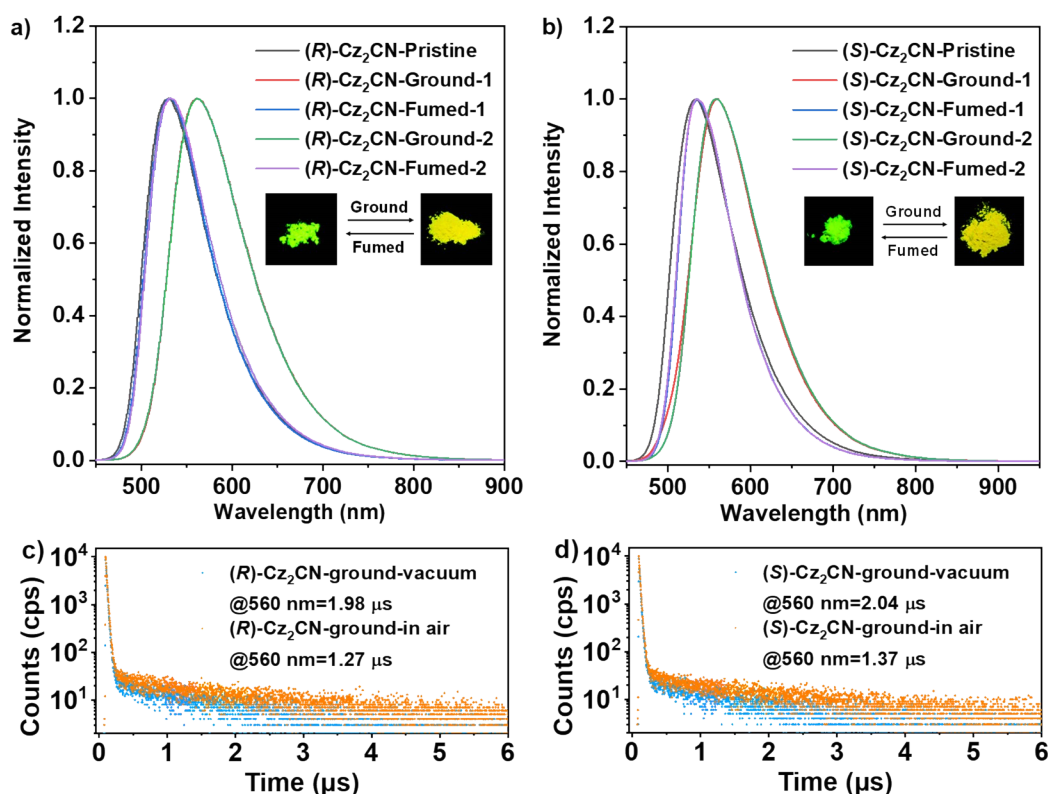


图 8 (R)-Cz₂CN a)和(S)-Cz₂CN b)的原始样品、研磨样品和熏蒸样品的 PL 光谱,以及(R)-Cz₂CN c)和(S)-Cz₂CN d)的研磨样品在空气和真空中的荧光衰减曲线。(R)-Cz₂CN 和(S)-Cz₂CN 的熏蒸样品是将其研磨样品置于 DCM 蒸气中 15 分钟制备得到的。(激发波长:365 nm)

Fig. 8 PL spectra of the pristine, ground and fumed samples of (R)-Cz₂CN a) and (S)-Cz₂CN b), and emission decay curves of the ground samples of (R)-Cz₂CN c) and (S)-Cz₂CN d) under different atmospheres at room temperature. The fumed samples of (R)-Cz₂CN and (S)-Cz₂CN were obtained by fuming their ground samples in DCM vapor for about 15 min. (Excitation: 365 nm)

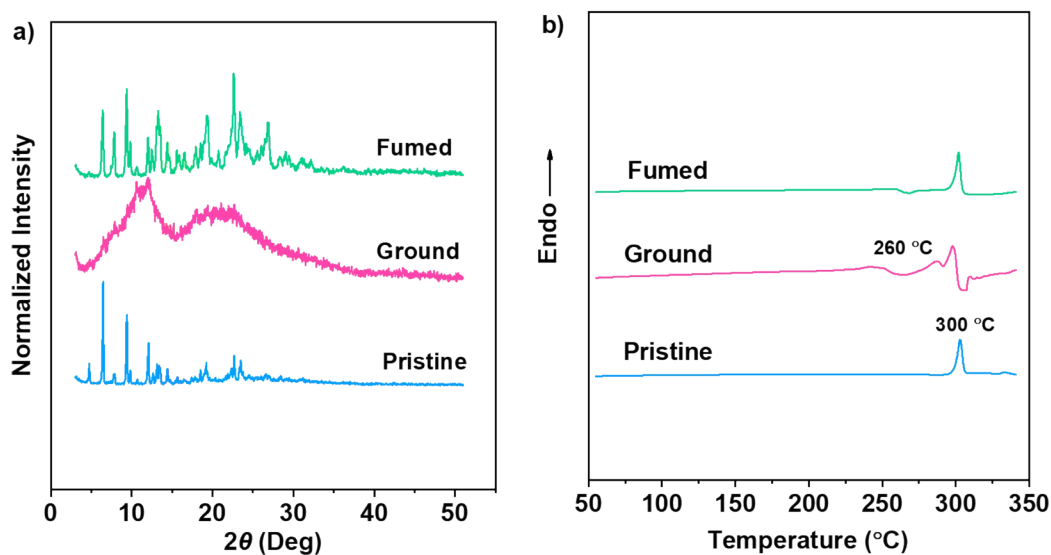


图 9 (R)-Cz₂CN 的原始样品、研磨样品和熏蒸样品的 XRD 图 a)和 DSC 曲线 b)。(R)-Cz₂CN 的熏蒸样品是将其研磨样品置于 DCM 蒸气中 15 分钟制备得到的。

Fig. 9 XRD patterns a) and DSC curves of the pristine, ground and fumed samples of (R)-Cz₂CN. The fumed sample of (R)-Cz₂CN was obtained by fuming its ground sample in DCM vapor for about 15 min.

现出 ML 特性(图 10)。换言之,这两个对映体能将机械能直接转换为光能。该结果表明,(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 是一类兼具 MFC 和 ML 特性的 AIE 型 CP-TADF 材料。这也是首次报道能发射黄色 ML 的 CP-TADF 材料。其 ML 发射峰位于 560 nm,与研磨后样品的发光波长一致。随着外力持续作用,晶体逐渐被粉碎为粉末,ML 强度随之减弱直至消失,同时晶体的发光颜色变为黄色,与研磨后样品相同。因此,(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 的 ML 机制很可能是:在力刺激下,晶体产生压电效应,使破裂面处于无定形态的分子形成激发态;随后,激子通过辐射跃迁返回基态从而发射黄光。^[12, 16, 24]

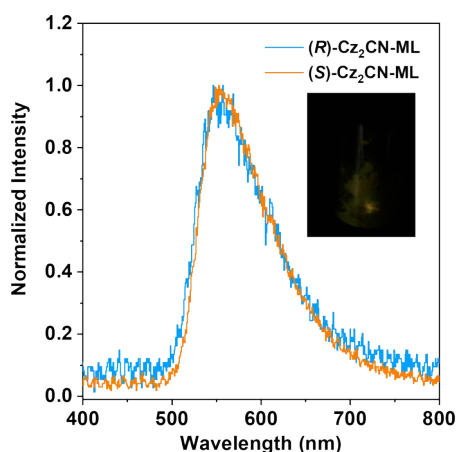


图 10 (*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 的原始样品在室温下的 ML 光谱。插图为(*S*)-Cz₂CN 在室温下的 ML 照片。

Fig. 10 ML spectra of the pristine samples of (*R*)-Cz₂CN and (*S*)-Cz₂CN at room temperature. Inset is the ML image of (*S*)-Cz₂CN at room temperature.

3.4 力致发光变色性质应用

基于 AIE 型 CP-TADF 材料(*S*)-Cz₂CN 独特的力刺激响应性质,本研究进一步展示了其在实际应用中的潜力。图 11a 是以(*S*)-Cz₂CN 的原始样品制备的可重复擦写纸张。用玻璃棒在纸张上书写“ML”字样后,在 365 nm 紫外灯下观察,书写区域呈现出明亮的黄色荧光,而未书写区域则保持绿色强荧光(图 11b)。这一现象表明,机械力作用使书写部位的样品由晶态转变为无定形态,发射波长发生红移。随后,将写有文字的纸张置于 DCM 蒸气中熏蒸 15 min,黄色荧光字母“ML”完全恢复为绿色,说明溶剂蒸气使分子重新有序排列,晶型结构得以恢复,从而实现了可逆的 MFC(图 11c)。这一变化过程充分表明,(*S*)-Cz₂CN 在可擦写防伪标签和压力传感领域具有潜在应用价值,

有望为发展新型智能响应材料提供新的思路。

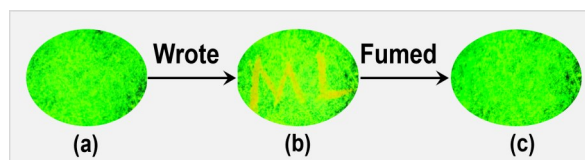


图 11 a) 采用(*S*)-Cz₂CN 原始样品制备的荧光纸张;b) 用玻璃棒写下字母“ML”后的发光照片;c) 将书写后的纸张置于 DCM 蒸气 15 分钟后的发光照片。

Fig. 11 a) Fluorescent paper prepared using pristine (*S*)-Cz₂CN sample. b) Luminescence image after writing the letters "ML" with a glass rod. c) Luminescence image of the paper after exposure to DCM vapor for 15 minutes.

4 结 论

本研究通过将咔唑给体引入连接了轴手性联二萘结构的对苯二腈受体中,获得了 CP-TADF 材料(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN。研究发现,两个对映体在 DCM 溶液中表现出明显的 CP-TADF 性质,其 g_{lum} 值分别为 $+2.4 \times 10^{-4}$ 和 -2.6×10^{-4} 。同时,二者均展现出优异的 AIE 性能,在晶体状态下的荧光量子产率分别可达 30 % 和 28 %,表明分子在聚集态下有效地抑制了非辐射跃迁,实现了高效的固态发光。值得注意的是,(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 在外力作用下可发出明亮的黄色 ML,这是目前报道的首例能发射黄色 ML 的 CP-TADF 材料。该发现进一步拓展了具有 CP-TADF 特性的有机 ML 材料的颜色覆盖范围。此外,通过机械研磨,(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 的发光颜色可从初始的绿色转变为黄色,呈现出明显的红移现象,而经 DCM 蒸气熏蒸后,其发光颜色又可恢复至初始的绿色,表现出可逆的 MFC 特性。这种可逆的 MFC 行为归因于机械力诱导的晶态向无定形态转变,以及溶剂蒸气诱导的晶型重构。基于该 AIE 型 CP-TADF 材料的力刺激响应特性,进一步展示了其在无墨书写方面的应用潜力。这些优异的综合性能使(*R*)-Cz₂CN 和(*S*)-Cz₂CN 在防伪标签、应力传感、智能响应光电子器件以及无墨书写等前沿领域展现出广阔的应用前景。本研究为开发集多重刺激响应功能于一体的新型有机光功能材料提供了新的思路。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址: http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024**** (2024****为文章稿号)

参 考 文 献:

- [1] ZHANG D W, LI M, CHEN C F. Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020,49(5): 1331-1343.
- [2] FRÉDÉRIC L, DESMARCHÉLIER A, FAVEREAU L, *et al.* Designs and applications of circularly polarized thermally activated delayed fluorescence molecules [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021,31(20):2010281.
- [3] IMAGAWA T, HIRATA S, TOTANI K, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence with circularly polarized luminescence characteristics [J]. *Chem. Commun.*, 2015,51(68):13268-13271.
- [4] GONG Z L, ZHU X F, ZHOU Z H, *et al.* Frontiers in circularly polarized luminescence: molecular design, self-assembly, nanomaterials, and applications [J]. *Sci. China Chem.*, 2021,64(12):2060-2104.
- [5] WEI H S, QIN S H, ZENG H W, *et al.* Circularly polarized organic long-persistent luminescence from polymer films doped with chiral Cu(I) complexes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(10): e20943.
- [6] LI M, CHEN C F. Highly efficient circularly polarized electroluminescence based on a thermally activated delayed fluorescence mechanism [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2026,59(1):165-178.
- [7] 佟海旭, 刘娜, 吴宗铨. 基于螺旋高分子的圆偏振发光材料[J]. 发光学报, 2026,47(7):1119-1134.
TONG H X, LIU N, WU Z Q. Circularly polarized Luminescent (CPL) materials based on helical polymers [J]. *Chin. J. Lumines.*, 2026,47(7):1119-1134. (in Chinese)
- [8] SONG F Y, XU Z, ZAHNG Q S, *et al.* Highly efficient circularly polarized electroluminescence from aggregation-induced emission luminogens with amplified chirality and delayed fluorescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018,28(17): 1800051.
- [9] FRÉDÉRIC L, DESMARCHÉLIER A, PLAIS R, *et al.* Maximizing chiral perturbation on thermally activated delayed fluorescence emitters and elaboration of the first top-emission circularly polarized OLED [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(43):2004838.
- [10] 韩欣, 赵青云, 陈莹, 等. AIE活性 Zn(II)金属有机笼制备及其光响应性能 [J]. 发光学报, 2026,47(7):1182-1191.
HAN X, ZHAO Q Y, CHEN Y, *et al.* Synthesis and photoresponsive properties of an AIE-active Zn(II)-metal-organic cage [J]. *Chin. J. Lumines.*, 2026,47(7):1182-1191. (in Chinese)
- [11] XU B J, SONG Z C, ZAHNG M M, *et al.* Controlling the thermally activated delayed fluorescence of axially chiral organic emitters and their racemate for information encryption [J]. *Chem. Sci.*, 2021,12(47):15556-15562.
- [12] MEI J, LEUNG N L, KWOK R T, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chem. Rev.*, 2015,115(21):11718-940.
- [13] HUANG K H, YIN L, JIANG Q Y, *et al.* Efficient thermally activated delayed fluorescence materials with aggregation-induced emission for lipid droplet imaging [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2024,44(08): 2479-2486.
- [14] LI J A, SONG Z C, CHEN Y T, *et al.* Colour-tunable dual-mode afterglows and helical-array-induced mechanoluminescence from aie enantiomers: effects of molecular arrangement on formation and decay of excited states [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021,418:129167.
- [15] DOS SANTOS J M, HALL D, BASUMATARY B, *et al.* The golden age of thermally activated delayed fluorescence materials: design and exploitation [J]. *Chem. Rev.*, 2024, 124(24): 13736-14110.
- [16] YUAN Z M, ZAHNG M Y. Multifunctional circularly polarized luminescence of small organic molecules [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2026, 46 (5): 1871-1882.
- [17] LI J A, ZHOU J H, MAO Z, *et al.* Transient and persistent room-temperature mechanoluminescence from a white-light-emitting aiegen with tricolor emission switching triggered by light [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(22): 6449-6453.
- [18] XU B J, HE J J, MU Y X, *et al.* Very bright mechanoluminescence and remarkable mechanochromism using a tetraphenylethene derivative with aggregation-induced emission [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6(5): 3236-3241.
- [19] YANG Z Y, CHI Z G, MAO Z, *et al.* Recent advances in mechano-responsive luminescence of tetraphenylethylene derivatives with aggregation-induced emission properties [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2(5): 861-890.
- [20] CHI Z G, ZAHNG X Q, XU B J, *et al.* Recent advances in organic mechanofluorochromic materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(10): 3878-3896.

- [21] 张光晴, 苏科, 刘尊奇, 等. 蒽/蒙脱石复合材料的压力响应荧光行为及传感性能 [J]. 发光学报, 2026, 47(5): 725-735.
- ZHANG G Q, SU K, LIU Z Q, *et al.* Pressure-responsive fluorescent behavior and sensing performance of anthracene/montmorillonite composites [J]. *Chin. J. Lumines.*, 2026, 47(5): 725-735. (in Chinese)
- [22] WU Z G, HAN H B, YAN Z P, *et al.* Chiral octahydro-binaphthol compound-based thermally activated delayed fluorescence materials for circularly polarized electroluminescence with superior ege of 32.6% and extremely low efficiency roll-off [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(28): 1900524.
- [23] YANG X Z, HUANG Z X, DING K K, *et al.* Near-infrared organic photosensitizers with aggregation-induced emission and switchable fluorescence for fungal infection therapy [J]. *Sci. China Chem.*, 2025, 68(4): 1426-1433.
- [24] QIAO W G, CHANG K, YU X Y, *et al.* Supramolecular mechanoluminescence via fluorine interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(5): e23121.
- [25] CHEN Y T, XU C, XU B J, *et al.* Chirality-activated mechanoluminescence from aggregation-induced emission enantiomers with high contrast mechanochromism and force-induced delayed fluorescence [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2019, 3(9): 1800-1806.
- [26] ZHENG Y T, ZHANG L T, HUANG Z H, *et al.* Bright organic mechanoluminescence and remarkable mechanofluorochromism from circularly polarized tadf enantiomers with aggregation-induced emission properties [J] *Chem. Eur. J.*, 2023, 29(5): e202202594.
- [27] ZHAO H, FAN B Y, HU S W, *et al.* Recent progress of mechanofluorochromism and mechanoluminescence for phenothiazine derivatives and analogues [J]. *Chem. Eur. J.*, 2025, 31(17): e202404195.
- [28] KUMAR S, SRIVASTAVA A K, KUSHWAHA A K, *et al.* Mechanochromism and aggregation-induced emission directed by donor strength in quinoxaline-based d-a molecules with application in latent fingerprinting and inkless writing [J] *New J. Chem.*, 2025, 49(39): 17300-17312.
- [29] FEUILLASTRE S, PAUTON M, GAO L H, *et al.* Design and synthesis of new circularly polarized thermally activated delayed fluorescence emitters [J] *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(12): 3990-3993.



郭志(2001—),男,云南昆明人,五邑大学环境与化学工程学院先进有机高分子材料团队硕士研究生,研究方向为手性分子的设计与合成及其圆偏振有机长余辉的应用研究。
E-mail: 2112523058@wyu.edu.cn



许炳佳(1985—),男,广东广州人,博士研究生,特聘教授,2014年于中山大学获得工学博士学位,主要研究有机高分子发光功能材料及其应用。
E-mail: bingjiaxu@m.scnu.edu.cn



宋子存(1995-),男,广东惠州人,华南师范大学化学学院硕士,研究方向为圆偏振热激活延迟荧光材料的分子设计和应用研究。
E-mail: 18129539595@163.com