

文章编号: 1000-7032(2022)06-0869-10

一种三态发光的液晶基元合成、自组装及光物理性质

郑军峰*, 宫佳鑫, 程晓帆, 葛云翀, 徐 鹏*

(南京林业大学化学工程学院 应用化学系, 江苏 南京 210037)

摘要: 聚集导致猝灭(ACQ)分子在单分子态(如稀溶液)高效发光,而聚集诱导发光(AIE)分子在聚集态(如固态)高效发光。这一单态发光的特性严重制约着发光材料的应用。本工作中,我们合成了一种三态(溶液、凝胶、液晶)发光的 phasmid 液晶基元(PHAgem-12),并考察了其自组装性质与光物理性质。PHAgem-12 的两端为一代树枝单元,中间为“二苯基氰基乙烯(AIE)+二苯基丁二炔(ACQ)+二苯基氰基乙烯(AIE)”的刚性核,具有 D-A- π -A-D 的特征。该分子在普通溶剂(如 THF, DCM)中可以溶解;在选择性溶剂烷烃中形成柱状胶束,并可凝胶化;在固态形成六方柱状液晶相,单分子层厚度(~ 0.44 nm)的单胞内含有 ~ 4 个分子。PHAgem-12 在单分子态表现出 ACQ 分子的性质,在氯仿中荧光量子产率(QY)为 $\sim 90.3\%$;在聚集态表现出 AIE 性质,PHAgem-12/十二烷凝胶体系(质量百分比为 30%)的 QY 为 58.5%,本体液晶态的 QY 为 85.5%。

关键词: 多态发光; 液晶; 凝胶; 聚集诱导发光(AIE); 聚集导致荧光猝灭(ACQ)

中图分类号: O753*.2

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220047

Synthesis, Self-assembly and Photophysical Properties of A Three-state Highly Emissive Mesogen

ZHENG Jun-feng*, GONG Jia-xin, CHENG Xiao-fan, GE Yun-chong, XU Peng*

(Department of Applied Chemistry, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zjphd@163.com; xupeng5993@126.com

Abstract: Aggregation-caused quenching (ACQ) and aggregation-induced emission (AIE) molecules are highly emissive only in single molecular and aggregated state, respectively. This single-state emissive character highly hampers their applications. In this work, we synthesized a three-state (solution, gel and liquid crystal) highly emissive phasmid mesogen (PHAgem-12) and studied its self-assembly and photophysical properties. PHAgem-12 consists of a long rod-like part ended by two Percec-type dendrons. The rod-like core is “cyanostilbene + diphenyl-diacetylene+cyanostilbene”, featuring a D-A- π -A-D type emitter. PHAgem-12 can well dissolve in common solvents such as THF and DCM, form cylindrical micelle and further gel in selective solvents (alkanes), and develop into a hexagonal columnar liquid crystalline phase in bulk state, with four molecules in each monomolecule-thick (~ 0.44 nm) hexagonal unit cell. In dilute solution, it behaves like a ACQ molecule with a quantum yield (QY) up to 90.3% in CHCl_3 . It renders a strong AIE character in condensed states, with a QY of 58.5% in PHAgem-12/dodecane gel system (30% (wt)) and a QY of 85.5% in bulk liquid crystalline state

Key words: multi-state emissive; liquid crystal; gel; aggregation-induced emission (AIE); aggregation-caused quenching (ACQ)

1 引 言

尽管有机发光材料已应用于诸多领域,但其应用不得不遵从于两种相反的发光现象^[1-4]:聚集导致猝灭(ACQ)和聚集诱导发光(AIE)。具有ACQ性质的发光分子以下简称为ACQ分子;具有AIE性质的发光分子以下简称为AIE分子。ACQ分子在单分子态(如稀溶液)发光能力强,而在聚集态(如固态)发光减弱甚至不发光^[5-6]。与之相反,AIE分子在单分子态不发光,而在聚集态发光^[2,7]。这一单态发光特性严重制约着发光分子的应用。因此,发展多态(单分子态和聚集态)发光分子可填补ACQ与AIE之间的空白,拓宽发光材料的应用,具有重要意义。具体地说,从理论角度考虑,研究多态发光分子有助于丰富人们对发光机制的认识^[8-9];从应用角度考虑,多态发光分子可作为ACQ与AIE材料的补充,发挥其多态发光的优势。例如,在生物成像剂方面,由于ACQ和AIE材料的荧光性质具有严重的浓度依赖性,这增加了预处理过程的复杂性,有时会造成信号读取错误,而多态发光分子可克服这些缺点^[10]。此外,我们注意到多态发光分子由于在单分子和聚集态遵循不同的发光机制,通常发不同颜色的光^[8-9],因而可以预见,多态发光分子可增加其作为生物探针、化学传感器等的可视性。

然而,ACQ和AIE是两个相反的光物理现象,所以单一分子难以兼具ACQ和AIE性质,开发多态发光分子是一个极大的挑战。一个直观的设计是通过共价键把ACQ单元与AIE单元直接相连,即合成“ACQ+AIE”分子,以填补ACQ分子与AIE分子之间的空白。人们已经合成了大量“ACQ+AIE”分子^[2,11-13],结果表明,“ACQ+AIE”分子通常有较高的固态发光效率,而溶液发光效率低,其原因是AIE单元的分子内运动所产生的非辐射能量转移降低了“ACQ+AIE”分子的溶液发光效率。于是,可进一步设想,如果AIE基团与ACQ基团在溶液中能形成共轭共平面结构,“ACQ+AIE”单元溶液发光效率低的问题将被解决。这样的“ACQ+AIE”单元势必在单分子态和聚集态都能高效发光。

最近,Zhao和朱亮亮课题组合作证实了该设想^[10],作者设计的发光单元是“二苯基氰基乙烯+丁二炔+二苯基氰基乙烯”的结构。二苯基氰基

乙烯和丁二炔分别为典型的AIE和ACQ单元。在溶液中,由于D-A- π -A-D的结构特征,分子具有较强的分子内电荷转移效应,以致整个分子在激发态采取共平面构象,从而呈现高的溶液发光效率。而在固态,分子内电荷转移效应弱,扭曲构象的二苯基氰基乙烯单元有效阻止丁二炔单元间的密堆积,从而二苯基氰基乙烯与丁二炔单元协同发光,赋予整个分子高的固态发光效率。然而,作者所设计的结构两端为单根烷基链或短支型链,分子自组装能力弱,难以形成凝胶、液晶等多态结构,限制了该类材料的应用。

液晶是介于晶体与液体之间的一类物质,兼具加工性和部分有序性,是设计功能材料的一种重要的软物质平台^[14-15]。能形成液晶的物质通常称为液晶基元。从形状考虑,液晶基元又可粗分为棒状和盘状两大类^[16],其他形状的液晶基元可以看作是棒状和(或)盘状的某种组合^[17-18]。Phasmid液晶基元中间为长棒状的核,两端为楔形尾链(通常为二代树枝单元),可看作介于棒状和盘状之间的液晶基元,分子尺寸大且易于调控,相结构丰富且易于调控^[17-18]。其自组装性质取决于刚性核的长度、尾链的数目、长度、位置,因而Phasmid液晶基元是设计多态发光材料的理想平台。

本工作中,我们把“ACQ+AIE”单元的设计概念引入Phasmid液晶基元的设计中,利用“ACQ+AIE”单元实现多态发光,利用Phasmid液晶基元的自组装实现多态相变,以制备多态发光材料。我们设计了Phasmid液晶基元PHAgen-12,两端为二代树枝单元,中间为“二苯基氰基乙烯(AIE)+二苯基丁二炔(ACQ)+二苯基氰基乙烯(AIE)”^[19-22]。长棒状的核具有D-A- π -A-D的结构特征^[20],树枝单元的引入既有利于形成液晶相,又有利于阻碍长棒状核的密堆积,提高聚集态的发光效率。研究表明,该分子在良溶剂中可以溶解,在选择性溶剂可形成胶束,进而凝胶化,在本体态形成六方柱状液晶相;在稀溶液、凝胶态、本体液晶态都具有较高的发光效率。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

4-乙炔基苯甲醛、对羟基苯乙腈、醋酸铜、1-溴十二烷、没食子酸甲酯购自毕得医药;正十二烷(C₁₂H₂₆)、正己烷(C₆H₁₄)、二氯亚砷(SOCl₂)、氘代氯仿(CDCl₃)、氘代二甲基亚砷(*d*₆-DMSO)购自安

耐吉化学;二氯甲烷(DCM)、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、乙醇(EtOH)、三乙胺(NEt₃)、石油醚等溶剂购自探索平台;氯仿(CHCl₃)、浓盐酸(HCl)、金属钠(Na)、氢化钙(CaH₂)、无水乙醚购自南京化学试剂有限公司;碳酸钾(K₂CO₃)、氢氧化钾(KOH)、氯化钠(NaCl)购自探索平台。THF在Na存在、氮气保护下回流4 h后蒸出,NEt₃在CaH₂存在、氮气保护下回流4 h后蒸出,其他原料未经进一步纯化直接使用。

¹H NMR 采用Bruker的AVANCE III HD 600 MHz核磁共振仪进行检测,溶剂为d₆-DMSO或CDCl₃,内标为四甲基硅烷(TMS)。高分辨质谱(HRMS)采用Q-Exactive Focus型质谱仪测试。红外光谱(IR)采用Perkin Elmer公司的360型傅里叶红外光谱仪进行测试。一维X射线衍射(1D XRD)采用两种不同的仪器获得,收集图8的衍射曲线(见下文)所用的仪器为X'Pert Pro (Philips),收集图11的衍射曲线(见下文)所用的仪器为1D Anton Paar SAXSess型高通量小角X射线散射仪。示差扫描量热(DSC)分析采用德国Netzsch的DSC-200F3 Maia进行测量;偏光显微(PLM)分析采用Nikon E400POL偏光显微镜,其附有热台INTEC HCS 302。样品的紫外-可见吸收光谱利用UV-8000型紫外-可见分光光度计进行测量;样品的荧光发射谱仪采用PE的LS

55荧光光谱仪测量。

2.2 合成方法

Phasmid液晶基元PHAgen-12的化学结构如图1所示。合成路线如图2所示。

中间体1-12的合成:

在250 mL圆底烧瓶中加入3.68 g(20 mmol) 3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯、15.45 g(62 mmol) 1-溴十二烷、5.52 g(40 mmol) K₂CO₃、100 mL丙酮和催化量的四丁基溴化铵,在氮气保护下回流直至TLC分析表明3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯反应完全。反应液冷却至室温,旋蒸除去丙酮,剩余物经DCM萃取、饱和NaCl水溶液洗涤、无水Na₂SO₄干燥得到粗产物;粗产物通过丙酮重结晶两次得到11.02 g白色粉末状固体3,4,5-三十二烷氧基苯甲酸甲酯(产率80%),直接用于下一步反应。向500 mL的单口圆底烧瓶中加入10 g 3,4,5-三十二烷氧基苯甲酸甲酯(14.50 mmol),再加入50 mL THF和25 mL乙醇,在80 °C下回流10 min至澄清;然后从冷凝管上端缓慢倒入25 mL的KOH水溶液(含KOH 1.62 g, 29.00 mmol),在80 °C下继续回流2 h;待反应液冷却至室温,经浓盐酸酸化至pH值接近2,再通过旋转蒸发仪除去大部分反应液,剩余物经无水乙醚萃取、饱和NaCl水溶液洗涤、无水Na₂SO₄干燥得到9.30 g(产率95%)白

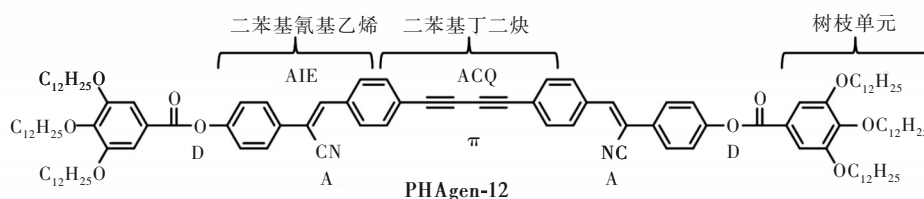


图1 Phasmid液晶基元PHAgen-12的化学结构

Fig.1 Chemical structure of PHAgen-12

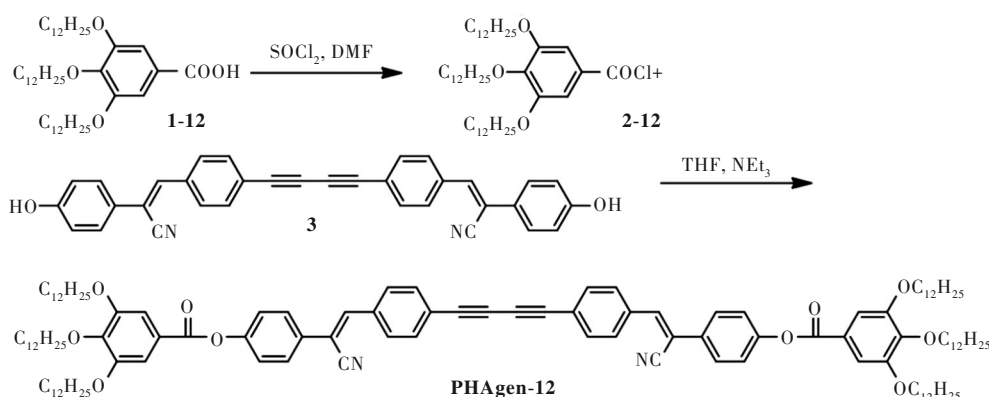


图2 目标Phasmid液晶基元PHAgen-12的合成路线

Fig.2 Synthetic route to PHAgen-12

色粉末状 3,4,5-三十二烷氧基苯甲酸,即中间体 **1-12**。

中间体 **2-12** 的合成:

向 100 mL 单口圆底烧瓶中加入 6.75 g (10.00 mmol) 化合物 **1-12**, 再加入 25 mL DCM, 室温搅拌 10 min, 然后缓慢滴入 1.66 mL (2.71 g, 10.00 mL) SOCl_2 , 再滴入一滴 DMF, 于氮气保护下室温搅拌 2 h; 通过旋转蒸发仪除去反应液, 然后往反应瓶中加入 25 mL 石油醚, 再通过旋转蒸发仪除去石油醚; 再加入 25 mL 石油醚, 再旋干得到粘稠状剩余物, 即化合物 **2-12** 的粗品; 将其加入 25 mL THF 后直接用于下一步反应。

中间体 **3** 的合成:

中间体 **3** 参照文献报道的方法合成^[10]。在 500 mL 圆底烧瓶中, 依次加入 13.32 g (0.10 mol) 对羟基苯乙腈、13.01 g (0.10 mol) 4-乙炔基苯甲醛、100 mL EtOH、100 mL THF, 室温搅拌 5 min, 然后加入 20 g (0.5 mol) NaOH, 室温搅拌 2 h 后再加入 200 mL H_2O , 经浓盐酸酸化至 pH 值接近 2, 经过滤、 H_2O 冲洗、EtOH 冲洗、干燥得到白色固体 18.40 g。

目标分子 **PHAgen-12** 的合成:

在氮气保护下, 在 500 mL 两口圆底烧瓶中加入 2.45 g (5.00 mmol) 化合物 **3** 和 150 mL 干燥的 THF 及 2.77 mL (2.02 g, 20 mmol) 干燥的 NEt_3 , 室温搅拌 30 min; 然后将反应瓶置于冰浴中, 再通过

恒压滴液漏斗缓慢滴入上一步制备的化合物 **2-12** (10.00 mmol) 的 THF 溶液, 待温度升至室温后, 继续搅拌 24 h; 向反应瓶中加入适量硅胶, 通过旋转蒸发仪除去反应液, 直至得到松散的粉末; 粉末再通过干法上样柱层析分离 (洗脱剂为 DCM) 得到 6.76 g (产率 75%) 目标化合物 **PHAgen-12**。

3 结果与讨论

3.1 目标产物的化学结构确认

中间体 **1-12** 的 ^1H NMR 如图 3 所示, 若把 a 定为 9H, 则 b 为 2H, c 为 6H, 表明没食子酸甲酯的三个羟基被完全取代; a 为三重峰, b 为单峰。图 3 中峰的积分、裂分、位置表明中间体 **1-12** 的结构正确, 峰的位置、裂分具体归属如下: δ (10^{-6}) = 7.25 (s, 2H, Ar-H), 4.03~3.99 (m, 6H, OCH_2), 1.84~1.70 (m, 6H, CH_2), 1.51~1.44 (m, 6H, CH_2), 1.40~1.20 (m, 48H, CH_2), 0.90~0.87 (t, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 9H, CH_3), 其中, s 表示单重峰, m 表示多重峰, t 表示四重峰。

取该粗产物 9.81 g (0.040 mol) 加入 250 圆底烧瓶中, 然后依次加入 50 mL 吡啶、50 mL MeOH, 室温搅拌 5 min; 然后加入 15.97 g (0.080 mol) 乙酸铜一水合物, 室温搅拌 12 h 后加入 100 mL H_2O , 经过滤、 H_2O 冲洗、EtOH 冲洗、干燥得到棕色粉末状中间体 **3** (8.31 g, 产率 85%)。其 ^1H NMR 如图 4 所示, ($6.5 \sim 8$) $\times 10^{-6}$ 区间共出现 5 个峰, 分别对应于苯环上的 4 种类型不同的 H 和双键上的

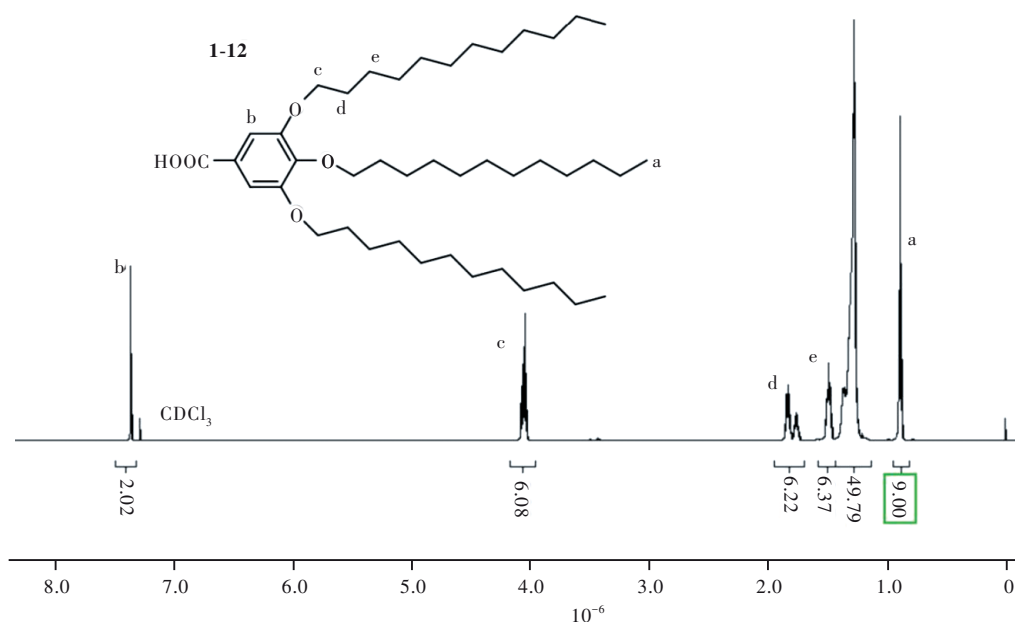
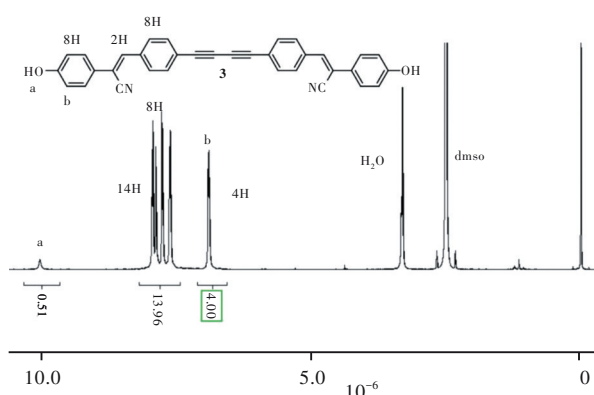


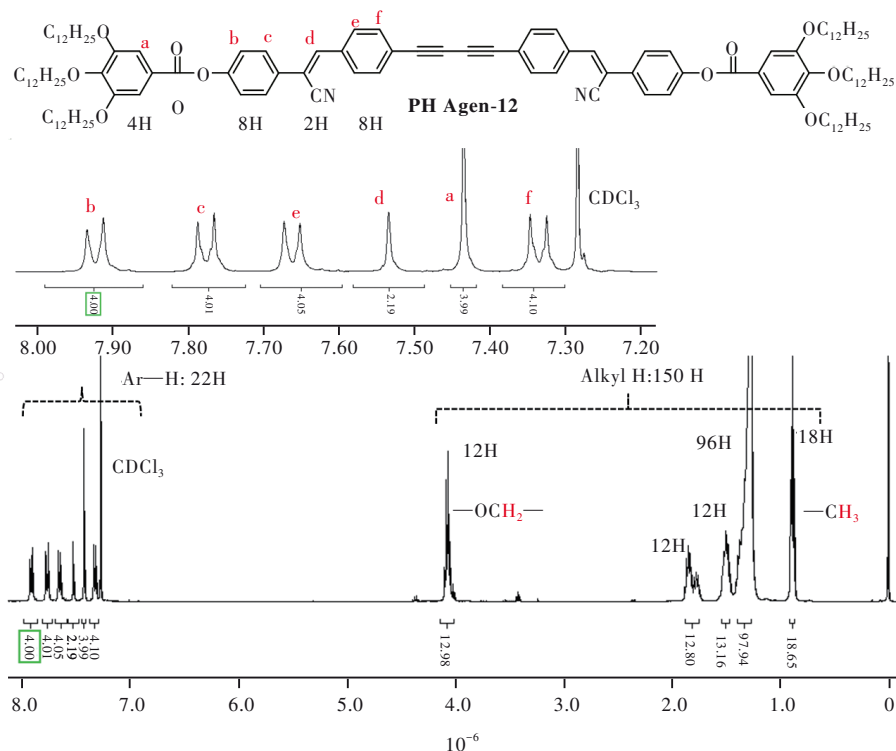
图 3 中间体 **1-12** 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR

Fig.3 ^1H NMR spectrum of intermediate **1-12** in CDCl_3

图4 中间体3在 d_6 -DMSO中的 ^1H NMRFig.4 ^1H NMR spectrum of intermediate 3 in d_6 -DMSO

H,若把b定为4H,则位于 $(7.5 \sim 8) \times 10^{-6}$ 之间的4个峰为14H,表明中间体3的结构正确。需要说明的是, 10^{-5} 附近的单峰对应于酚羟基的H,由于酚羟基的H为活泼氢,积分面积偏差较大,尤其是当样品中水的含量较高时。

目标分子PHAgen-12的 ^1H NMR如图5所示,

图5 目标 phasmid 液晶基元 PHAgen-12 在 CDCl_3 中的 ^1H NMRFig.5 ^1H NMR spectrum of PHAgen-12 in CDCl_3

3.2 Phasmid-12 的体液晶结构

我们首先通过 DSC 考察了 PHAgen-12 的相转变行为,升温 DSC 曲线(图6)在 120°C 左右出现一个吸热峰,降温曲线在 110°C 左右出现一个放热峰,意味着样品经历了一级可逆相转变。然后,

烷基链上的 H 位于 $(0.5 \sim 4.5) \times 10^{-6}$ 之间,为 150H,苯环上的 H 和双键的 H 位于 $(7.2 \sim 8) \times 10^{-6}$ 之间,共 22H,这与化学结构相符;a 和 d 为单峰,其余 4 个位于 $(7.2 \sim 8) \times 10^{-6}$ 之间的峰为对称的双峰,这与化学结构相符。图5表明目标分子 PHAgen-12 的化学结构正确。图 S1 为 PHAgen-12 的 ^{13}C NMR: $\delta(150 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3) = 159.9, 153.4, 138.6, 138.1, 134.7, 133.0, 131.2, 129.0, 127.5, 126.9, 123.2, 117.9, 115.4, 112.4, 106.1, 73.5, 70.6, 69.2, 32.0, 30.4, 29.9 \sim 29.3(\text{m}), 26.1, 22.7, 14.2$ 。通过 HRMS(图 S2)测得的 PHAgen-12 的分子量为 $1803.46 \text{ g/mol}(=1826.46-23)$,与实际分子量(1802.66 g/mol)相符,进一步表明其化学结构正确。为了表征 PHAgen-12 的特征官能团,我们又对其进行了 IR 表征。如图 S3 所示,在 $1585, 1722, 2214 \text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了对应于双键、酯基、氰基的特征振动峰。NMR、HRMS、IR 分析表明 PHAgen-12 的化学结构准确无误。

我们通过 PLM 考察了 PHAgen-12 的双折射性质,PLM 图(图7)表明 PHAgen-12 具有明显的双折射性质,各向同性温度为 120°C 左右,与 DSC 结果一致。

为进一步确定样品的相结构,我们对样品进

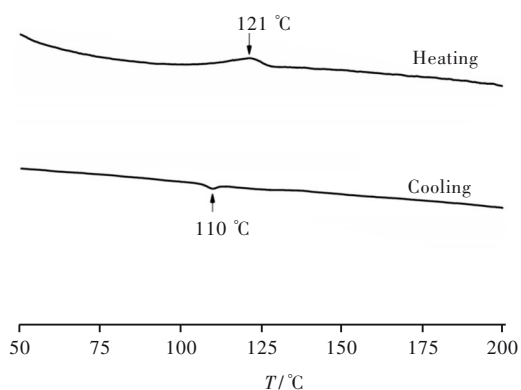


图6 化合物 PHAgen-12 的 DSC 曲线,升降温速率为 10 °C/min。

Fig.6 DSC traces of PHAgen-12 recorded during the first cooling and second heating at a rate of 10 °C/min

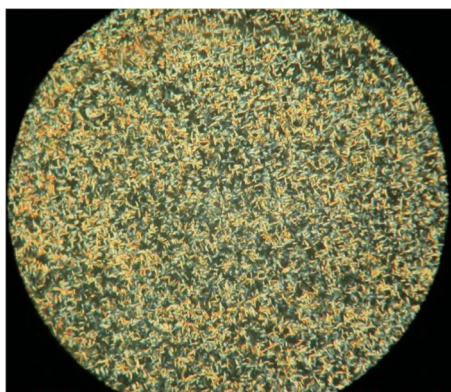


图7 化合物 PHAgen-12 从各向同性温度缓慢降至室温的 PLM 图

Fig.7 PLM image of PHAgen-12 recorded on cooling from its isotropic melt to room temperature

行了 1D XRD 分析,衍射曲线(图8)低角区出现了 3 个尖锐的衍射峰,其 d 值分别为 4.83, 2.73, 2.38 nm, 其比值为 $1:1/\sqrt{3}:1/2$, 表明样品形成六方柱状液晶相,3 个峰可依次指标化为 (100)、(110) 和 (200)。广角区较为弥散的衍射包对应的 d 值为 0.44 nm, 意味着单分子层的平均厚度 h 约为 0.44 nm。通过悬浮法测得的样品密度 $\rho=0.97 \text{ g/cm}^3$, 根据公式 $\mu=(sh)\rho(N_A/M)$ 可以计算单分子厚度 (0.44 nm) 的单胞内含有的分子个数 $\mu=4$, 其中单胞面积 $s=2d_{100}^2/\sqrt{3}$, M 为化合物 PHAgen-12 的分子量 ($M=1802.66 \text{ g/mol}$), N_A 为阿伏伽德罗常数。根据 1D XRD 结果,我们推测化合物 PHAgen-12 在超分子柱的排列模型如图 9 所示:单分子层厚度的单胞内含有 4 个分子,其近似于平行排列,不同的分子层之间通过旋转一定角度堆砌成超分子柱,超分子柱平行排列形成六方柱状液

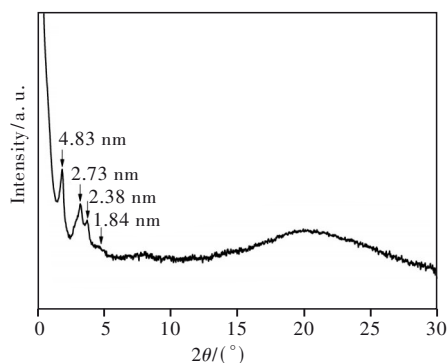


图8 化合物 PHAgen-12 从各向同性温度缓慢降至室温的 1D XRD 图

Fig.8 1D XRD profile of powder sample of PHAgen-12 upon slowly cooling from 120 °C to room temperature

晶相。这种分子排列与我们之前报道的 Phasmid 型液晶基元排列相似^[23], PHAgen-12 分子间呈现较为松散的部分有序排列,分子间 π - π 相互作用弱。这种排列形式一方面是由二苯基氨基乙烯单元较为扭曲的构象所致,另一方面是由于两端树枝单元较大的位阻效应。可以预见,这种分子排列形式可有效抑制由于分子间密堆积所导致的非辐射能量转移,有利于得到高发光效率的液晶材料。因而,Phasmid 液晶分子是制备高效固体发光材料的理想平台。

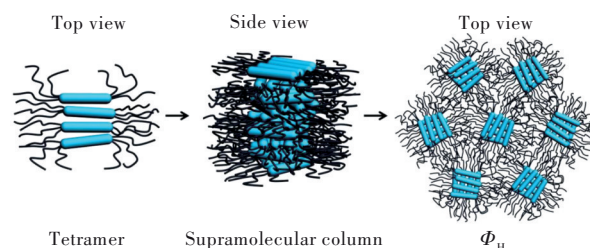


图9 化合物 PHAgen-12 在六方柱状液晶相中的分子排列模型图

Fig.9 Schematic of the molecular packing model of PHAgen-12 in hexagonal columnar liquid crystalline phase

3.3 Phasmid-12 的溶液自组装性质

化合物 PHAgen-12 虽然有较长的刚性核,但两端含有一代树枝单元,因而应该有较好的溶解性。溶解性实验表明,PHAgen-12 在常见溶剂如 THF、DCM 等中能较好地溶解,在 650 nm 光照射下观察不到明显的丁达尔现象。然而,PHAgen-12 的烷烃(如 $C_{12}H_{26}$ 和 C_6H_{14})溶液呈现明显的丁达尔现象,甚至在 100 °C 下仍然呈现显著的丁达尔现象,表明其形成稳定的胶束。烷烃可以看作化合物 PHAgen-12 的选择性溶剂,其可有效溶解两

端的树枝单元,却是由芳环构成的刚性核的沉淀剂,因而 PHAgen-12 可在烷烃中自组装形成胶束。根据其在本体态所形成超分子柱的特征,我们推测胶束应为柱状。由于柱状胶束的进一步生长可诱导体系凝胶化,接下来我们考察了 PHAgen-12 在 C_6H_{14} 中的凝胶化行为。实验结果表明,化合物 PHAgen-12 在 C_6H_{14} 中确实可以凝胶化,其凝胶化温度 (T_{gel}) 是浓度的函数(见表 1)。例如,样品重量分数(wt)为 1% 的溶液可在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 凝胶化,wt 为 20% 的溶液可在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 凝胶化,wt 为 30% 的溶液可在室温下形成稳定的凝胶(如图 10 所示)。为进一步确定凝胶的结构,我们通过 1D XRD 研究了干凝胶的相结构(wt 为 10%,在 C_6H_{14} 挥干后于室温真空干燥得到干胶)。衍射曲线在低角区呈现 3 个尖锐的衍射峰(图 11),其对应的 d 值分别为 4.97, 2.90, 2.50 nm, 比值为 $1:1/\sqrt{3}:1/2$, 表明 PHAgen-12 在 PHAgen-12/ C_6H_{14} 的凝胶中依然形成六方柱状相,其超分子柱的直径比本体态略大(图 8),这是溶剂化作用的结果。

表 1 PHAgen-12/ C_6H_{14} 的凝胶化温度 (T_{gel}) 与 PHAgen-12 的重量分数 (wt) 关系

Tab. 1 Relationship between gel temperature of PHAgen-12/ C_6H_{14} and wt of PHAgen-12

| wt/% | $T_{gel}/^\circ\text{C}$ |
|------|--------------------------|
| 1 | -15 |
| 5 | -10 |
| 10 | -5 |
| 15 | 5 |
| 20 | 10 |
| 25 | 15 |
| 25 | 30 |

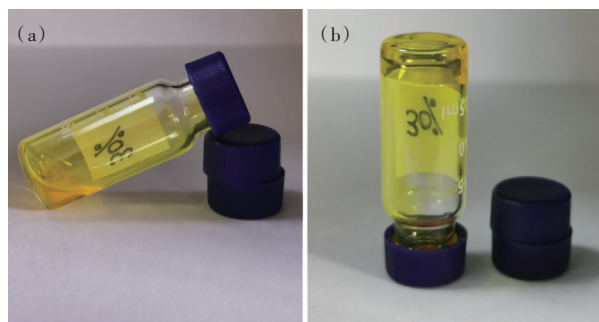


图 10 溶液 PHAgen-12/ C_6H_{14} (wt 为 30%) 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ (a) 和室温 (b) 下的照片

Fig. 10 Photographs of solution PHAgen-12/ C_6H_{14} (30% (wt)) at $60\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and room temperature (b)

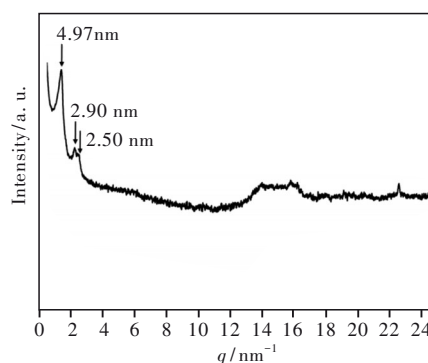


图 11 PHAgen-12/ C_6H_{14} 凝胶 (wt 为 10%) 的干胶的 1D XRD 曲线

Fig. 11 1D XRD profile of xerogel obtained from PHAgen-12/ C_6H_{14} (10% (wt))

3.4 Phasid-12 的光物理性质

在 365 nm 光激发下, PHAgen-12 在良溶剂 $CHCl_3$ 、选择性溶剂 $C_{12}H_{26}$ (wt 为 2.5%)、凝胶态(溶剂为 $C_{12}H_{26}$, wt 为 30%)、本体液晶态均呈现较强的荧光发射性质(如图 12 所示),是一类多态发光材料。在单分子态发蓝光,聚集态(胶束、凝胶、液晶态)发黄光。

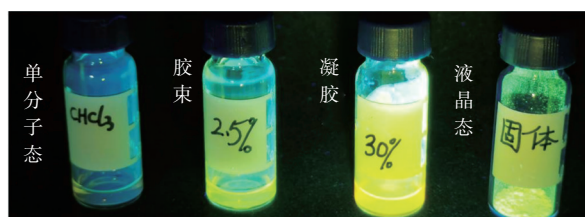


图 12 在 365 nm 光激发下, PHAgen-12 在单分子、胶束、凝胶、液晶态的发光照片。

Fig. 12 Photographs of PHAgen-12 in unimolecular, micellar, gel and liquid crystalline states under 365 nm UV light.

我们分别测定了 PHAgen-12 在单分子态(溶剂分别为 DMF、THF、 $CHCl_3$)、凝胶态(溶剂为 $C_{12}H_{26}$, wt 为 30%)、本体态的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱,溶剂的极性为 $DMF > THF > CHCl_3 > C_{12}H_{26}$ 。在 DMF、THF、 $CHCl_3$ 、 $C_{12}H_{26}$ 中, PHAgen-12 呈现相似的吸收谱(图 13),在 380 nm 附近有最大吸收。在 DMF、THF、 $CHCl_3$ 、 $C_{12}H_{26}$ 中, PHAgen-12 均呈现较强的发射行为(图 14),除在 $420\sim 435\text{ nm}$ 区间的强而尖锐的发射峰外,在 $440\sim 480\text{ nm}$ 区间还有一个强度稍弱、较为弥散峰发射峰,二者分别对应于二苯基丁二炔和苯基氰基乙烯发射基团^[11];随溶剂极性的变化,前者变化较小,而后者变化较大。随溶剂极性增加,两个发射

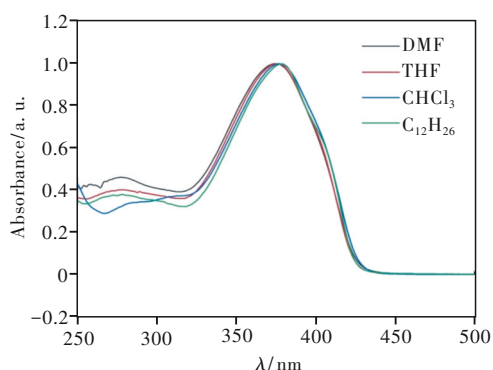


图 13 化合物 **PHAgen-12** 在 DMF、THF、CHCl₃、C₁₂H₂₆ 中的紫外-可见吸收光谱, 样品浓度为 10 μmol/L。

Fig.13 Absorbance spectra of **PHAgen-12** in DMF, THF, CHCl₃ and C₁₂H₂₆ with the molar concentration of 10 μmol/L.

峰都明显红移, 并且变得弥散, 呈现出融合为一个峰的趋势 (如图 14 所示), 这表明 **PHAgen-12** 在激发态存在显著的分子内电荷转移效应^[24-25]。这种效应是由分子内的 D-A-π-A-D 结构所致。

PHAgen-12 在凝胶态和本体液晶态 (图 15) 呈现出与溶液中 (图 13) 相似的紫外-可见吸收谱,

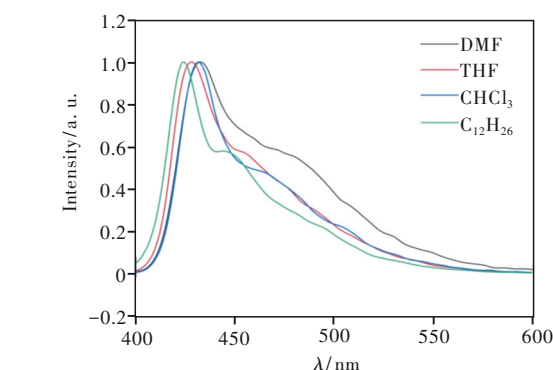
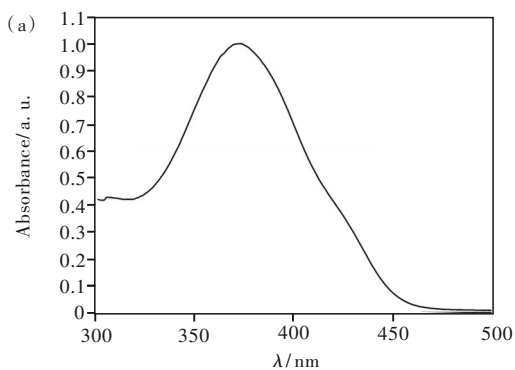


图 14 化合物 **PHAgen-12** 在 DMF、THF、CHCl₃、C₁₂H₂₆ 中的荧光发射谱, 样品的浓度为 10 μmol/L, 该光谱的激发波长为 365 nm。

Fig.14 Normalized emission spectra of **PHAgen-12** in DMF, THF, CHCl₃ and C₁₂H₂₆ upon 365 nm excitation.

在 380 nm 附近有最大吸收。与溶液中相比, 分子在凝胶态和本体液晶态势必呈现出较大程度的聚集。然而, **PHAgen-12** 在凝胶态和本体液晶态都呈现较强的发射行为 (如图 16 所示), 表现出 AIE 性质。与单分子态发射波谱相比 (图 14), 凝胶态和本体液晶态的发射波谱明显红移 (如图 16 所

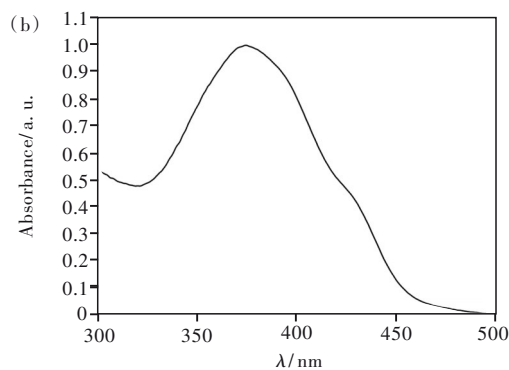


图 15 **PHAgen-12** 在凝胶态 (溶剂为 C₁₂H₂₆, wt 为 30%) (a) 和本体液晶态 (b) 的紫外-可见吸收光谱

Fig.15 Absorbance spectra of **PHAgen-12** in gel (30% (wt)) with C₁₂H₂₆ as solvent (a) and bulk liquid crystalline state (b)

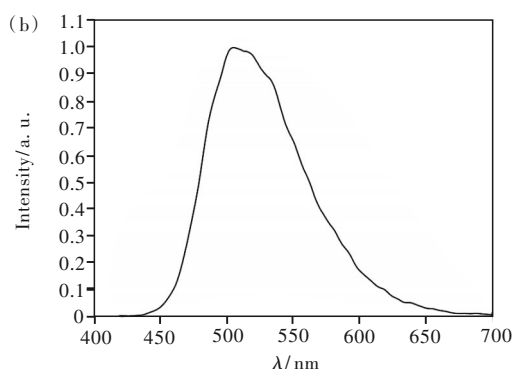
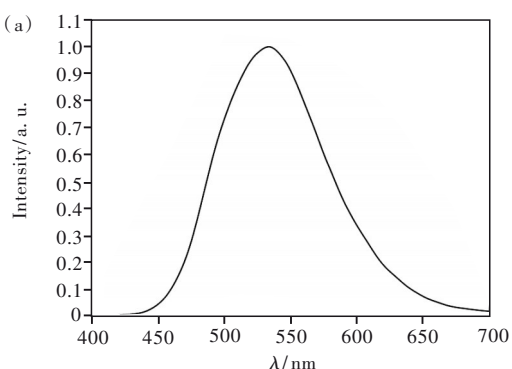


图 16 **PHAgen-12** 在凝胶态 (溶剂为 C₁₂H₂₆, wt 为 30%) (a) 和本体液晶态 (b) 的荧光发射谱, 该光谱的激发波长为 365 nm。

Fig.16 Normalized emission spectra of **PHAgen-12** in gel (30% (wt)) with C₁₂H₂₆ as solvent (a) and bulk liquid crystalline state (b) upon 365 nm excitation

示)。这是由于样品在聚集态基团运动受限、共轭程度增加所致。

通过荧光量子产率实验测定了 **PHAgen-12** 在良溶剂 CHCl_3 、选择性溶剂 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 、本体液晶态的发光性能。**PHAgen-12** 在 CHCl_3 中的发光效率为 $\sim 90.3\%$, 在凝胶态 (wt 为 40%) 的发光效率为 58.5%, 在本体态的发光效率为 85.5%。实验结果表明, **PHAgen-12** 是一种在溶液、凝胶、液晶态都能高效发光的材料, 克服了 ACQ 分子和 AIE 分子的单态发光的缺点, 是一类在单分子和聚集态都能高效发光的物质。

4 结 论

本文设计合成了一个 Phasmid 液晶基元 **PHAgen-12**, 其两端为一代树枝单元, 中间为“二苯基氰基乙烯(AIE)+二苯基丁二炔(ACQ)+二苯基氰基乙烯(AIE)”的刚性核, 具有 D-A- π -A-D 的特征, 并对其化学结构、凝聚态结构、光物理性质

进行了表征。**PHAgen-12** 在本体态形成六方柱状液晶相; 在良溶剂中可以溶解, 在选择性溶剂中形成柱状胶束, 并可凝胶化。由于具有 D-A- π -A-D 的结构特征, **PHAgen-12** 在稀溶液中有较强的分子内电荷转移相互作用, 提高了 ACQ 与 AIE 单元的共面性, 赋予其高的溶液发光效率。在聚集态, 分子内电荷转移效应减弱, AIE 单元扭曲的构象有效抑制了 ACQ 单元间的密堆积, 因而 AIE 单元与 ACQ 单元协同发光, 赋予其高的聚集态发光效率。AIE 单元二苯基氰基乙烯实为一个分子内电荷转移作用驱动分子马达, 其可实现发光单元“**AIE+ACQ+AIE**”的构象转变。我们把“**ACQ+AIE**”多态发光单元引入液晶分子的设计中, 为多态发光材料的设计提供了一个新方向。

本文补充文件及专家审稿意见和作者回复信下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220047>.

参 考 文 献:

- [1] XU S D, DUAN Y K, LIU B. Precise molecular design for high-performance luminogens with aggregation-induced emission [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(1):1903530-1-31.
- [2] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, et al. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(21):11718-11940.
- [3] FENG G X, LIU B. Aggregation-induced emission(AIE) dots: emerging theranostic nanolights [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(6):1404-1414.
- [4] WANG Y J, NIE J Y, FANG W, et al. Sugar-based aggregation-induced emission luminogens: design, structures, and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2020, 120(10):4534-4577.
- [5] ZHELEV Z, OHBA H, BAKALOVA R. Single quantum dot-micelles coated with silica shell as potentially non-cytotoxic fluorescent cell tracers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(19):6324-6325.
- [6] BAKALOVA R, ZHELEV Z, AOKI I, et al. Silica-shelled single quantum dot micelles as imaging probes with dual or multimodality [J]. *Anal. Chem.*, 2006, 78(16):5925-5932.
- [7] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001(18):1740-1741.
- [8] CHEN G, LI W B, ZHOU T R, et al. Conjugation-induced rigidity in twisting molecules: filling the gap between aggregation-caused quenching and aggregation-induced emission [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(30):4496-4501.
- [9] LI M, NIU Y L, ZHU X Z, et al. Tetrahydro[5]helicene-based imide dyes with intense fluorescence in both solution and solid state [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(23):2993-2995.
- [10] WU H W, CHEN Z, CHI W J, et al. Structural engineering of luminogens with high emission efficiency both in solution and in the solid state [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(33):11419-11423.
- [11] ZHAO Z J, CHEN S M, LAM J W Y, et al. Creation of highly efficient solid emitter by decorating pyrene core with AIE-active tetraphenylethene peripheries [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46(13):2221-2223.
- [12] SHIH P I, CHUANG C Y, CHIEN C H, et al. Highly efficient non-doped blue-light-emitting diodes based on an anthracene derivative end-capped with tetraphenylethylene groups [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(16):3141-3146.
- [13] YUAN W Z, LU P, CHEN S M, et al. Changing the behavior of chromophores from aggregation-caused quenching to aggre-

- gation-induced emission: development of highly efficient light emitters in the solid state [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(19): 2159-2163.
- [14] BISOYI H K, LI Q. Liquid crystals: versatile self-organized smart soft materials [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(5): 4887-4926.
- [15] WÖHRLE T, WURZBACH I, KIRRES J, *et al.* Discotic liquid crystals [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(3): 1139-1241.
- [16] CHEN X F, SHEN Z H, WAN X H, *et al.* Mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39(8): 3072-3101.
- [17] NGUYEN H T, DESTRADE C, MALTHÉCTE J. Phasmids and polycatenar mesogens [J]. *Adv. Mater.*, 1997, 9(5): 375-388.
- [18] GHARBIA M, GHARBI A, NGUYEN H T, *et al.* Polycatenar liquid crystals with long rigid aromatic cores: a review of recent works [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, 7(5-6): 312-325.
- [19] 王嘉慧, 曾晓璇, 吴玥, 等. 具有 pH 响应性能的聚集诱导发光材料制备与表征 [J]. *发光学报*, 2021, 42(3): 311-318.
WANG J H, ZENG X X, WU Y, *et al.* Synthesis and characterization of pH-responsive material with aggregation-induced emission property [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(3): 311-318. (in Chinese)
- [20] 陆红波, 吴少君, 张超, 等. α -氰基取代二苯乙烯衍生物的合成与发光特性研究 [J]. *发光学报*, 2015, 36(9): 983-988.
LU H B, WU S J, ZHANG C, *et al.* Synthesis and photoluminescence property of α -cyanostilbene derivatives molecules [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(9): 983-988. (in Chinese)
- [21] 白向阳, 陈诺, 檀文, 等. 席夫碱修饰的 α -氰基二苯乙烯荧光液晶材料的合成与发光性质 [J]. *发光学报*, 2016, 37(5): 532-537.
BAI X Y, CHEN N, TAN W, *et al.* Synthesis and luminescence property of Schiff base modified α -cyanostilbene derivative fluorescent liquid crystals material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(5): 532-537. (in Chinese)
- [22] MENG Z G, FU K, ZHAO Y, *et al.* Aggregation-induced red-shifted emission and fluorescent patterning of poly(aryleneethynylene) with a lateral AIEgen substituent [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(3): 1010-1016.
- [23] ZHENG J F, TANG T, DING L L, *et al.* Phase behavior of phasmidic mesogen-jacketed liquid crystalline polymers displaying chain bundling [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(14): 5389-5398.
- [24] ZONG L Y, XIE Y J, WANG C, *et al.* From ACQ to AIE: the suppression of the strong π - π interaction of naphthalene diimide derivatives through the adjustment of their flexible chains [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(77): 11496-11499.
- [25] LU H G, ZHENG Y D, ZHAO X W, *et al.* Highly efficient far red/near-infrared solid fluorophores: aggregation-induced emission, intramolecular charge transfer, twisted molecular conformation, and bioimaging applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(1): 155-159.



郑军峰(1983-), 男, 河南平舆人, 博士, 讲师, 2012年于北京大学获得博士学位, 主要从事高分子合成、自组装与功能的研究。

E-mail: zjfpd@163.com



徐鹏(1981-), 男, 江苏东台人, 博士, 副教授, 2008年于吉林大学获得博士学位, 主要从事高分子合成与组装的研究。

E-mail: xupeng5993@126.com