2023年5月

文章编号:1000-7032(2023)05-0863-10

固液双态高效发光的液晶分子的合成、 相结构及光物理性质

郑军峰*,程晓帆,葛云翀,宫佳鑫,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:常见的有机发光分子主要有聚集导致猝灭(ACQ)分子和聚集诱导发光(AIE)分子。前者仅在单分子态(如稀溶液)高效发光,而后者仅在聚集态(如固态)高效发光。本工作中,我们合成了一种在稀溶液和聚集态均能高效发光的液晶分子(MS-12),并表征了其液晶性质和光物理性质。MS-12的两端为树枝单元,中间为长棒状的刚性核,可看作典型的Phasmid型液晶基元;刚性核由氰基二苯乙烯(AIE单元)和苯炔苯(ACQ单元)单元构成;由于氰基的强吸电子效应,MS-12具有D-A-π-A-D的结构特征。MS-12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;其在稀溶液态高效发光,在四氢呋喃中荧光量子产率(QY)~78.1%,在固态表现出AIE分子的性质,在本体液晶态的QY~59.6%。本研究为多态发光分子的设计,尤其是多态发光液晶分子的设计提供了有效的方案。

关键 词:聚集诱导发光(AIE);聚集导致荧光淬灭(ACQ);多态发光;液晶
 中图分类号:0753⁺.2
 文献标识码:A
 DOI: 10.37188/CJL.20220428

Synthesis, Phase Structure and Photophysical Property of A Liquid Crystalline Molecule with High Emission Efficiency both in Solution and Solid State

ZHENG Junfeng*, CHENG Xiaofan, GE Yunchong, GONG Jiaxin, XU Peng*

(Department of Applied Chemistry, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China) * Corresponding Authors, E-mail: zjfphd@163.com; xupeng5993@126.com

Abstract: Organic luminogens can be divided roughly into two main classes: aggregation-caused quenching (ACQ) and aggregation-induced emission (AIE) molecules, which are highly emissive only in single molecular and aggregated state, respectively. In this work, we synthesized a liquid crystalline molecule (MS-12) with high emission efficiency both in solution and solid state and studied its liquid crystalline and photophysical properties. MS-12 consists of a long rod-like core ended by two Percec-type dendrons. The rigid core is composed of cyanostilbene and diphenylacetylene units, featuring a D-A- π -A-D emitter. It renders a hexagonal columnar liquid crystalline phase in bulk state, with four molecules in each monomolecular-thick (~ 0. 44 nm) hexagonal unit cell. In dilute solution, it behaves like a ACQ molecule with a quantum yield (QY) up to 78. 1% in THF. It shows a strong AIE character in condensed state, with a QY of 59. 6% in bulk liquid crystalline state. This work provides a general strategy to multistate emissive organic luminogens, those in particular with liquid crystalline properties.

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

收稿日期: 2022-12-25;修订日期: 2023-01-12

1引言

多功能材料克服了功能单一的缺点,在现代 科学与技术领域具有重要应用。例如,兼具发光 与液晶的材料在各向异性发光二极管、信息存储、 传感器、半导体等领域具有广泛应用^[14]。可以想 象,多功能材料设计的一个直观的方法是把多种 单一功能的分子砌块通过合理的分子设计整合到 一个分子中,使其发挥各个砌块的功能,最终得到 多功能材料。然而,在多数情况下这种方案并不 有效,其原因是不同功能的实现往往遵循不同的 分子机理,要求不同的分子形状与分子排列,以致 不同的功能之间难以协同,常常相互抵消或减 弱^[5]。因而,如何通过合理的分子设计把不同功 能的砌块整合到一个分子中使其有效发挥各个砌 块的功能具有重要的科学和实践意义。

有机发光分子主要有聚集导致猝灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)和聚集诱导发光 (Aggregation-induced emission, AIE)分子,其发光 机理并不相同^[6-7]。典型的ACQ分子砌块如苝四 酰亚胺、二苯基丁二炔、苯炔苯等^[8]。ACQ分子为 高度共轭的共平面结构,在稀溶液态,平面构象能 有效抑制分子内运动(基团的振动和转动),抑制 非辐射跃迁,因而其发光能力强;而在聚集态,共 轭平面间因π-π相互作用而密堆积,促进激子相 互作用,导致荧光猝灭^[5]。因此,ACQ分子在稀溶 液态发光能力强,而在聚集态发光减弱甚至不 发光。

典型的 AIE 分子砌块如四苯基乙烯、氰基二

苯乙烯等^[9]。在这些分子中,取代基可绕C-C单 键内旋转,因而采取三维形状。例如,四苯基乙烯 为螺旋桨状构象,氰基二苯乙烯为扭曲的构象。 在稀溶液态,AIE分子的分子内运动比较自由,因 而非辐射跃迁较大;而在聚集态,空间位阻有效抑 制了分子内运动,抑制了非辐射跃迁。因此,AIE 分子在稀溶液态不发光,而在聚集态发光^[10-11]。

由上述分析可知,ACQ分子仅在稀溶液态高效发光,AIE分子仅在聚集态高效发光。于是,我 们提出一个问题:能否通过把ACQ与AIE砌块直 接相连(即ACQ+AIE策略)制备在稀溶液态和聚 集态都能高效发光的有机发光分子呢?实验表 明,ACQ+AIE分子通常在单分态不发光,而在聚 集态高效发光^[12-14]。其原因是:在稀溶液态,AIE 单元的分子内运动使ACQ+AIE分子内非辐射跃 迁增加,因而ACQ+AIE溶液发光效率低^[15];而在 聚集态,AIE单元的三维形状能有效抑制ACQ单 元间的π-π密堆积,减少非辐射跃迁,因而ACQ+ AIE 固态发光效率高^[16]。因此,如能有效提高 ACQ+AIE在单分态的共轭程度,ACQ+AIE策略将 是制备固液双态发光有机分子的有效策略。

分子内电荷转移效应是提高分子共轭程度、 共面性的有效方法^[12]。因此,如在ACQ+AIE单元 中引入电子给体(D)和电子受体(A)单元,提高 ACQ+AIE的分子内电荷转移能力,将有效提高 ACQ+AIE单元的共轭性、共面性,减少其分子内 运动,减少非辐射跃迁。因而,提高ACQ+AIE单 元在单分态的发光效率,解决ACQ+AIE单元在稀 溶液态发光效率低的问题,有望得到在稀溶液态



Fig.1 Chemical structures of MS-12 and its related molecules reported previously

和聚集态都能高效发光的有机材料。

最近,Zhao 和朱亮亮课题组合作证实了上述 设想,作者通过在ACQ+AIE中引入D-A结构,得 到了在晶态、无定形态、稀溶液中均能高效发光的 有机分子(如图1(a)所示)^[8]。但作者合成的有机 分子是结晶小分子,晶体材料的加工性差,不适合 大面积加工。而液晶材料兼具晶体的部分有序性 和液体的流动性,适合大面积加工,是制备功能材 料的理想平台^[17]。因此,把ACQ+AIE多态发光材 料的分子设计概念引入到液晶分子的设计中具有 重要的科学和实践意义。在前期的研究中,我们 以二苯基丁二炔为 ACQ 单元, 氰基二苯乙烯为 AIE单元,合成了多态发光的液晶分子(如图1(b) 所示)[18]。然而,丁二炔单元热稳定性差、在光照 下易聚合^[19]、合成较为困难,这些缺点限制了其合 成、光物理性质表征以及应用。考虑到二苯基丁 二炔单元的这些缺点,本工作中,我们选择更易合 成、更稳定的苯炔苯作为ACQ单元,设计了目标 分子 MS-12(如图1(c)所示),并对其化学结构、 凝聚态结构以及光物理性质进行了充分的表征。 研究表明,MS-12在本体态能形成六方柱状液晶 相,在稀溶液中和本体液晶态均能高效发光,并具 有优异的加工性和热稳定性。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

1-溴十二烷、没食子酸甲酯、四丁基溴化铵 (TBAB)、4-炔基苯甲醛、1,4-二碘苯、四(三苯基膦 钯)(Pd(PPh₃)₄)购自毕得医药;正十二烷(C₁₂H₂₆)、 二氯亚砜(SOCl₂)、氘代氯仿(CDCl₃)、氢化铝锂 (LiAlH₄)、碘化亚铜(CuI)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)、叔丁醇(t-BuOH)、三 乙胺(Et₃N)、石油醚等溶剂购自探索平台;氯仿 (CHCl₃)、丙酮、甲苯(Toluene)、浓盐酸(HCl)、1,2-二氯乙烷、金属钠(Na)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)、硫酸钠(Na₂SO₄)购自国药集团化学试剂 有限公司。THF在Na存在下、在氮气保护下回流 4h后蒸出,其他原料未经进一步纯化直接使用。

¹H NMR 和¹³C NMR 采用 Bruker 的 AVANCE III HD 400MHz 核磁共振仪进行检测,溶剂为 CD-Cl₃,内标为四甲基硅烷(TMS)。样品的元素分析 采用 PerkinElmer 2400II进行测量。一维 X 射线 衍射(1D XRD)采用仪器 X'Pert Pro (Philips)进行 测试。示差扫描量热(DSC)分析采用德国 Netzsch DSC-200F3 Maia进行测量;偏光显微 (POM)分析采用 Nikon ECLIPSELV100NPOL,其 附有热台 INSTEC HCS 400。样品的紫外-可见吸 收光谱采用 PerkinElmer Lambda 950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 PerkinElmer FL 6500荧光光谱仪进行测量;样品的 荧光量子产率采用爱丁堡-稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS 1000进行测试。

2.2 合成方法

目标分子的合成路线如图2所示。

中间体1的合成:

中间体 1 参照文献报道的方法合成^[20]。在 500 mL圆底烧瓶中加入 7.37 g(40 mmol)3,4,5-三 羟基苯甲酸甲酯、31.92 g(128 mmol)1-溴十二烷、 11.04 g(80 mmol)K₂CO₃、200 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。最终得 到 22.1 g 白色粉末状固体(产率 80%),即中间体 1,其核磁氢谱如图 S1所示。

中间体2的合成:

中间体2参照文献报道的方法合成^[20]。往 250 mL圆底烧瓶中加入20.00 g(29 mmol)中间体 1,再加入100 mL干燥的THF,在冰浴条件下搅拌 10 min,然后缓慢加入1.21g(31.9 mmol)四氢铝 锂并继续搅拌30 min。将反应转移至油浴中,氮 气保护下回流至TLC分析表明M1反应完全。最 终得到16.4 g白色块状固体(产率85%),即中间 体2,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^[21]。向 250 mL单口圆底烧瓶中加入 15 g(22.69 mmol)中 间体 2,再加入 85 mL DCM,室温搅拌 15 min,然后 缓慢滴入 2.28 mL(3.74 g, 31.76 mmol)SOCl₂,再 滴入两滴 DMF,于氮气保护下低温搅拌 4 h;经 TLC分析表明中间体 2反应完全。最终得到 14 g 白色粉末状固体(产率 90.8%),即中间体 3,其核 磁氢谱如图 S2 所示。

中间体4的合成:

向 250 mL 单口圆底烧瓶中加入 10 g(14.71 mmol)中间体 3,再加入 2 g(17.68 mmol)4-羟基苯乙腈、8.1 g(58.60 mmol)无水碳酸钾、催化量的



TBAB和100 mL丙酮,在回流状态下搅拌直至 TLC分析表明中间体3反应完全。将体系中的无 机盐过滤除去,再通过旋转蒸发仪将丙酮除去得 到粗产物;将粗产物用DCM溶解后与适量硅胶粉 混合,通过旋转蒸发仪除去DCM,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9.7g白色粉末状固体(产率 84.9%),即中间体4,其核磁氢谱如图S3所示。 中间体5的合成:

向 100 mL 双口瓶中加入 1.5 g(4.6 mmol) 1, 4-二碘苯、1.3 g(10 mmol) 4-炔基苯甲醛、30 mL干 燥的 THF 和 10 mL 的 Et₃N。在 N₂氛围下加入催 化量的 Pd(PPh₃)₄和 CuI, 80 ℃下继续搅拌过夜后 停止反应。通过旋转蒸发仪除去反应液,剩余物 经 DCM 萃取、饱和 NaCl 水溶液洗涤、无水 Na₂SO₄ 干燥后,用 1,2-二氯乙烷重结晶两次,最终得到



0.79g淡黄色粉末状固体(产率52.00%),即为中间体5,其核磁氢谱如图S4所示。

目标分子的合成:

在 100 mL 单口圆底烧瓶中依次加入 2.2 g (2.83 mmol)中间体 4、0.4 g(1.20 mmol)中间体 5、0.26 g(4.63 mmol)KOH、42 mL 的 THF 和 14 mL 的 t-BuOH,55 °C下搅拌 12 h 后停止反应。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;粉末通过干法上样柱 层析分离(洗脱剂为DCM和石油醚)得到 1.26 g黄 色粉末状固体(产率 57.00%)目标化合物 MS-12, 其核磁氢谱如图 3 所示,其核磁碳谱如图 S5 所示。

3 结果与讨论

3.1 目标分子 MS-12 的化学结构确认

目标分子 MS-12 的 H NMR 如图 3 所示。烷 基链上的H位于(0.5~5.5)×10⁻⁶之间,共154H, 苯环的H和双键的H位于(7.2~8)×10⁻⁶之间,共 26H,这与化学结构相符。'H NMR(400 MHz,CD- $Cl_{3},298 \text{ K}) \delta(10^{-6}): 7.89(t,4H,Ar-H), 7.71~7.60$ (m, 8H, Ar—H), 7. 57 (d, 4H, Ar—H), 7. 44 (s, 2H, CH),7.07(d,4H,Ar—H), 6.65(s,4H,Ar—H),5.03 (s, 4H, OCH₂), 3. 99 (dd, 12H, OCH₂), 1. 81 (t, 12H, CH₂),1. 49(s,12H,CH₂),1. 31(d,96H,CH₂),0. 91(t, 18H, CH₃) $_{\circ}$ ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (10^{-6}) : 159. 84, 153. 41, 138. 96, 138. 16, 133. 86, 132.06, 131.72, 31.29, 129.08, 127.42, 127.08, 124.77, 123.09, 118.02, 115.43, 111.75, 106.17, 91. 51, 91. 17, 73. 47, 70. 62, 69. 20, 31. 96, 29. 90~ 29. 22, 26. 16, 22. 73, 14. 15° Anal. calcd for C₁₂₆ -H₁₈₀N₂O₈:C,81.77;H,9.80;N,1.51;Found:C,81.79; H,9. 75;N,1. 51.

3.2 目标分子 MS-12 的本体液晶性质

为考察 MS-12 的相转变行为,我们首先对 MS-12 进行了 DSC 分析。以 20 ℃/min 的速率加 热到 200 °C,然后进行等温退火 5 min 以消除热历 史;再以速率为 10 ℃/min 进行降温,采集第一次 降温和第二次升温的实验数据(如图 4 所示)。从 图 4 中可知,在第一次降温过程中,在 106 ℃和 138 ℃处分别出现两个放热峰;第二次升温过程 中,在 117 ℃/min 和 144 ℃/min 处分别出现两个吸 热峰。这两个转变峰的过冷度小,表明其很有可 能对应于液晶相转变,而非结晶相转变。





图 4 目标分子 MS-12 的 DSC 曲线,升降温速率为 10 ℃/ min。

Fig.4 DSC traces of **MS-12** recorded during the first cooling and second heating at a rate of 10 °C/min

射性质(图5),降温过程中在~140℃以下 MS-12 具有明显的双折射性质,呈现典型的扇形织构,并 且随温度变化扇形织构变化不大,这意味着在各 向同性温度以下,MS-12可能形成柱状液晶相。



图5 化合物 MS-12 从各向同性温度缓慢降至室温的 POM 图

Fig.5 POM image of **MS-12** recorded on cooling from its isotropic melt to room temperature

为进一步确定 MS-12 的液晶相结构,我们对 其进行了 1D XRD 分析。将 MS-12 加热至恰好熔 融,待其冷却至室温后包于锡箔纸内,并在真空烘 箱于 90 ℃下退火约 12 h,采集样品室温下的衍射 数据(如图 6 所示)。图 6 的衍射曲线在低角区出 现 3 个尖锐的衍射峰,分别位于 1.68°、2.76°和 3.32°,其相对应的 d 值分别为 5.3,3.2,2.7 nm, 其比值为 1:1/ $\sqrt{3}$:1/2。这表明 MS-12 在室温下 形成了六方柱状液晶相,3 个衍射峰可依次指标 化为(100)、(110)和(200)。广角区较为弥散的衍 射包集中在~20°,对应的 d 值为~0.44 nm,这意



图 6 化合物 MS-12 从各向同性温度缓慢降至室温的 1D XRD 图

Fig.6 1D XRD profile of powder sample of **MS-12** upon slowly cooling from 140 °C to room temperature

味着在柱状相中, MS-12单分子层的厚度约为 0.44 nm。通过悬浮法测得的样品密度ρ=0.95 g/ cm³,根据公式μ = (*sh*) ρ (*N*_A/*M*)可以计算单分子 厚度的单胞内含有的分子平均个数μ=4.41,其中 单胞面积*s* = 2 $d_{100}^2/\sqrt{3}$,*M* 为 **MS-12** 的分子量 (*M* = 1 850.83 g/mol),*N*_A为阿伏伽德罗常数,*h* 为 单个分子层在沿着柱轴方向所占的平均厚度(~ 0.44 nm,如图7所示)。基于 XRD分析,我们提出 了 **MS-12** 在柱状液晶相中的分子排列模型(如图 7所示)。4个分子以近平行的方式形成四聚体, 四聚体以螺旋的形式形成超分子柱,进而形成六 方柱状液晶相^[22]。

以上 POM、DSC、1D XRD 的分析结果表明, MS-12 在从室温到~110℃的温度区间形成六方 柱状液晶相,在110~140℃的温度区间可能也为 柱状液晶相,但超分子柱排列的对称性需要变温 XRD进一步确认。



图 7 化合物 MS-12 在六方柱状液晶相中的分子排列模型图 Fig.7 Schematic of the molecular packing model of MS-12 in hexagonal columnar liquid crystalline phase

3.3 目标产物的光物理性质

我们对 MS-12 在稀溶液态和聚集态的光物 理性质进行了详细的表征。MS-12 在 C₁₂H₂₆、Toluene、CHCl₃、THF 和 DMF 溶解后的(溶剂极性依 次增加)紫外-可见吸收光谱如图 8(a)所示。MS-12 在五种溶液中均在 385 nm 附近出现最大吸收 峰,这与体系中π-π^{*}跃迁相对应。我们用同样的 溶剂及浓度测试了 MS-12 的荧光发射谱,如图 8(b)所示。MS-12 在 C₁₂H₂₆中于 426 nm 附近出现 了强而尖锐的峰,同时在 447 nm 附近还有一个强 度稍弱、相对弥散的肩峰,二者分别对应于苯炔苯 单元和氰基二苯乙烯发射基团^[23]。随着溶剂极性 的增加,双峰发生了显著的红移,肩峰变得更加弥 散且双峰有融合为一个峰的趋势。可以观察到在 365 nm 紫外照射下溶液从蓝紫色逐渐变为天蓝 色,这表明分子在溶液中存在分子内电荷转移 (Intramolecular charge transfer, ICT)效应^[23-24]。

为了进一步探究稀溶液中的强发光现象,我 们采用密度泛函理论(DFT)计算来研究 MS-12的 基态和激发态构象。图9(a)为 MS-12 在激发态 下最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子 轨道(LUMO)的电子分布。HOMO的电子云主要 分布在芳香结构上;而LUMO的电子云除了分布 在芳香结构之外,在氰基附近也有更集中的分布。 HOMO和 LUMO的显著差异证明了 MS-12存在 ICT效应。此外, MS-12的计算能隙为4.612 eV, 最大振子强度分别为3.3725, 对应的最大吸收波 长为384 nm, 这与我们得到的紫外-可见吸收光谱 结果吻合。对比图9(b)中基态与激发态的分子 构象, 苯基与氰基的二面角分别从11.5°减小到 9°以及从12°减小到11°, 这进一步表明了由于苯-炔-苯单元与氰基产生了ICT效应, 从而促进分子



图 8 样品 MS-12 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱(a)和荧光发射谱(b);(c) MS-12 在混合溶剂 THF/H₂O 中的荧光发 射谱;(d) MS-12 在混合溶剂中的相对荧光强度(*III*₀) 与 *f*_w(H₂O) 之间的关系。

Fig.8 Normalized absorbance spectra(a) and normalized emission spectra(b) of compound MS-12 in different solvents upon 365 nm excitation. (c)Normalized emission spectra of MS-12 in THF/water mixtures. (d)Plot of the relative (I/I_0) versus the $f_w(H_2O)$ in mixed solvent of MS-12.



图 9 (a) MS-12 的 LUMO 和 HOMO 分布; (b) MS-12 在基态和激发态下的几何构象。

Fig.9 HOMO and LUMO distribution of MS-12(a) and geometrical conformation of MS-12 in ground and excited states(b)

在溶液中形成平面构象,有效降低了氰基二苯乙 烯非辐射能的消耗,提高了分子在溶液中的发光 效率。

为了探究 MS-12 在聚集态下的光物理性质, 我们研究了 MS-12 在 THF-H₂O 的混合溶液中不 同 H₂O 体积分数(f_w)中的发射行为,结果如图 8(c)、(d)所示。在纯THF溶剂中, MS-12发出强 烈的深蓝色荧光,发射谱上出现一个强而尖锐的 峰和一个弱而弥散的肩峰,分别为441 nm 和476 nm。f_w(H₂O)在0%~40%时,溶液的荧光强度随 着水含量的增大逐渐降低,这可能是扭曲分子内 电荷转移(TICT)导致的^[25]。TICT是由供电子单

元和接受电子单元构成的有机分子中常见的光物 理现象。在极性环境中,分子内的电子迅速地从 供体转移到受体,分子内D-A结构的构象从共面 结构转变为扭曲构象,大部分能量以非辐射能的 形式被耗散,导致荧光强度降低。由于氰基二苯 乙烯是典型的 D-A 结构,该类分子往往具有 TICT 特性,而TICT效应和AIE效应是决定荧光强度的 主要竞争因素。一方面, f_w(H₂O)在50%~80% 时,荧光强度开始随着水含量的增大而逐渐增加, f_w(H₂O)在80%时的荧光发射强度较40%时增加 了约1.5倍。由于水是MS-12的不良溶剂,故随 着水体积分数的上升,氰基二苯乙烯基团逐渐开 始聚集,这就迫使其由相对扭曲的构象逐渐转变 为近平面化的构象,这种分子构象平面化有利于 共轭长度的延长,同时使非辐射跃迁耗散减弱。 因此,疏水环境减轻了聚集体中的TICT效应,使 AIE 效应作为主导因素更为明显,从而导致溶液 荧光强度增加。另一方面,随着水含量的增加,溶

液的最大发射波长也出现了红移的现象。这是由 于体系聚集程度的增加导致分子之间的排列更加 紧密,使体系中π-π共轭程度增强,从而导致最大发 射波长出现红移。当f_w(H₂O)在80%~90%时,MS-12的荧光发光强度随水含量的增加而急剧降低。 我们猜测,随着过量水的加入使得聚集程度过大, 出现了聚集体沉淀析出的现象,进而导致溶液中 MS-12的实际浓度降低。综上,在f_w(H₂O)不断增 加的过程中,荧光强度呈现先减弱后增强的现象, 这说明发光过程受到TICT效应和AIE效应的共同 作用,证明了MS-12具有聚集诱导发光效应。

探究了 MS-12 在纯溶剂及 THF-H₂O 混合溶 液中的光物理性质后,我们又测试了其在本体态 下的光物理性质。本体态 MS-12 在 424 nm 附近 出现最大吸收峰,如图 10(a);在 522 nm 附近出现 最大发射峰,如图 10(b)。最大发射峰与溶液中相 比发生了显著红移,这是由于分子在固态呈现出 较大程度的聚集,使得共轭程度增加所致。



图 10 MS-12本体态的紫外-可见吸收光谱(a)和荧光发射谱(b),插图:MS-12本体态在黑暗环境下使用 365 nm 紫外照射时拍摄的荧光照片。

Fig.10 Absorbance spectra(a) and emission spectra(b) of **MS-12** as bulk liquid crystalline state. Inset: fluorescence photograph of **MS-12** powders taken under 365 nm UV irradiation in the dark.

我们测定了 MS-12 分子在良溶剂稀 THF 中 的 QY ~ 78.1%, 固态 QY ~ 59.6%。高溶液发光 效率应由 ICT 效应引起的分子共面性所致。高 的固态发光效率也应与柱状液晶相的分子排列 有关。1D XRD上没有呈现 π-π相互作用所对应 的特征衍射(0.38 ~ 0.40 nm)(图6),表明在超分 子柱中 MS-12 的排列较为松散(如图7所示)。 这种松散的分子排列可有效抑制分子密堆积导 致的荧光猝灭效应,提高固态发光效率。实验结 果表明, MS-12 克服了 ACQ 分子和 AIE 分子单态 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

本工作中,我们把多态发光分子的设计概念 ACQ+AIE引入到 phasmid型液晶分子中,合成了 多态发光分子 MS-12;其 ACQ 部分由苯炔苯单元 构成,AIE部分由氰基苯乙烯单元构成;由于氰基 的吸电子效应以及氧原子的供电子效应,具有 D-A-π-A-D的结构特征,有效增加了单分态的共轭 程度和共面性。通过 NMR 和元素分析对 MS-12 的化学结构进行了确认;通过 DSC、POM、XRD 对 其液晶性质和分子排列进行了表征;通过紫外-可见吸收谱、荧光发射谱、密度泛函理论对其光 物理性质进行了表征。研究表明,MS-12 在本体 态形成六方柱状液晶相,单分子厚度的单胞内含 有~4个分子;分子内具有较强的分子内电荷转 移效应,具有多态发光性质,在本体液晶态的荧光 量子产率~59.6%,在稀THF中的荧光量子产率 ~78.1%。本研究为多态发光液晶的设计提供了 一个新的方向。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的 下载地址:http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails# 10.37188/CJL.20220428.

参考文献:

- [1] MOLARD Y, DORSON F, CIRCU V, et al. Clustomesogens: liquid crystal materials containing transition-metal clusters
 [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49(19): 3351-3355.
- [2] YASUDA T, OOI H, MORITA J, et al. π-conjugated oligothiophene-based polycatenar liquid crystals: self-organization and photoconductive, luminescent, and redox properties [J]. Adv. Funct. Mater., 2009, 19(3): 411-419.
- [3] SAGARA Y, KATO T. Stimuli-responsive luminescent liquid crystals: change of photoluminescent colors triggered by a shear-induced phase transition [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 120(28): 5253-5256.
- [4]陆红波,张超,吴少君,等.发光液晶材料的合成及发光特性研究[J].发光学报,2015,36(11):1227-1232.
 LU H B, ZHANG C, WU S J, et al. Synthesis and photoluminescence property of luminescent liquid crystal material
 [J]. Chin. J. Lumin., 2015, 36(11): 1227-1232. (in Chinese)
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] FRIEND R H, GYMER R W, HOLMES A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers [J]. Nature, 1999, 397(6715): 121-128.
- [8] WUHW, CHENZ, CHIWJ, 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): 1419-11423.
- [9] DALAPATI S, JIN E Q, ADDICOAT M, et al. Highly emissive covalent organic frameworks [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138(18): 5797-5800.
- [10] 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.
- [11] HONG Y N, LAM J W Y, TANG B Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications [J]. Chem. Commun., 2009, (29): 4332-4353.
- [12] ZHAO Z J, CHEN S M, LAM J W Y, et al. Creation of highly efficient solid emitter by decorating pyrene core with AIEactive tetraphenylethene peripheries [J]. Chem. Commun., 2010, 46(13): 2221-2223.
- [13] YUAN W Z, LU P, CHEN S M, et al. Changing the behavior of chromophores from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission: development of highly efficient light emitters in the solid state [J]. Adv. Mater., 2010, 22 (19): 2159-2163.
- [14] YUAN W Z, YU Z Q, TANG Y H, et al. High solid-state efficiency fluorescent main chain liquid crystalline polytriazoles with aggregation-induced emission characteristics [J]. Macromolecules, 2011, 44(24): 9618-9628.
- [15] ZHAO Q L, ZHANG S, LIU Y, et al. Tetraphenylethenyl-modified perylene bisimide: aggregation-induced red emission, electrochemical properties and ordered microstructures [J]. J. Mater. Chem., 2012, 22(15): 7387-7394.
- [16] SHIH P I, CHUANG C Y, CHIEN C H, et al. Highly efficient non-doped blue-light-emitting diodes based on an anthrancene derivative end-capped with tetraphenylethylene groups [J]. Adv. Funct. Mater., 2007, 17(16): 3141-3146.
- [17] ZHANG Y F, WANG Y C, YU X S, et al. Isophthalate-based room temperature phosphorescence: from small molecule to side-chain jacketed liquid crystalline polymer [J]. Macromolecules, 2019, 52(6): 2495-2503.
- [18] 郑军峰,宫佳鑫,程晓帆,等.一种三态发光的液晶基元合成、自组装及光物理性质[J].发光学报,2022,43 (6):869-878.

ZHENG J F, GONG J X, CHENG X F, et al. Synthesis, self-assembly and photophysical properties of a three-state highly

emissive mesogen [J]. Chin. J. Lumin., 2022, 43(6): 869-878. (in Chinese)

- [19] 崔丽影,宋志洋,赵欣宇,等.丁二炔衍生物的制备及其光学特性[J].发光学报,2016,37(12):1491-1495.
 CUILY, SONGZY, ZHAOXY, et al. Fabrication and optical property of diacetylene derivative [J]. Chin. J. Lumin., 2016, 37(12): 1491-1495. (in Chinese)
- [20] JUN T, PARK H, JEON S, et al. Mesoscale frank-kasper crystal structures from dendron assembly by controlling core apex interactions [J]. J. Am. Chem. Soc., 2021, 143(42): 17548-17556.
- [21] DIROLL B T, JISHKARIANI D, CARGNELLO M, et al. Polycatenar ligand control of the synthesis and self-assembly of colloidal nanocrystals [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2016, 138(33): 10508-10515.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] LEE W W H, ZHAO Z, CAI Y J, et al. Facile access to deep red/near-infrared emissive AIEgens for efficient non-doped OLEDs [J]. Chem. Sci., 2018, 9(28): 6118-6125.



郑军峰(1983-),男,河南平與人,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: zjfphd@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