



## 基于单苯环荧光团的荧光变色墨水

毛海香, 王飏, 丁彬彬, 郭敏杰, 樊志, 李盛华, 崔晶

### 引用本文:

毛海香, 王飏, 丁彬彬, 等. 基于单苯环荧光团的荧光变色墨水[J]. *发光学报*, 2021, 42(1): 44–52.

MAO Hai-xiang, WANG Biao, DING Bin-bin, et al. Color-tunable Fluorescent Ink Based on Single Benzene Fluorophore[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(1): 44–52.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200280>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 酮类甲醛荧光探针的合成及其光学性质

Synthesis and Optical Properties of Ketone-formaldehyde Fluorescence Probe

发光学报. 2018, 39(9): 1317–1322 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183909.1317>

#### 两种新型芴衍生物的合成、晶体结构及光谱性能

Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Two Fluorene-based Derivatives

发光学报. 2014, 35(2): 156–164 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143502.0156>

#### 2,7-二(3-(氰基)苯基)-9,9-二乙基芴的合成、晶体结构及光学性质

Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of 2,7-bis (3-cyanophenyl)-9,9-diethyl-fluorene

发光学报. 2013, 34(5): 579–584 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133405.0579>

#### 3种对苯二甲醛类巯基席夫碱分子荧光光谱的量子化学研究

Quantum Chemical Study on The Fluorescence Spectroscopy of Three Kinds of 1,4-Phthalaidehyde Schiff Base Molecule

发光学报. 2013, 34(5): 585–589 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133405.0585>

#### 1,1-二(苯并咪唑-2-基)-2-(N-乙基咪唑-3-基)乙烯的合成及其性能研究

Synthesis and Properties of 1,1-bis (benzo imidazole-2-yl)-2-(N-ethyl carbazole-3-yl) Ethylene

发光学报. 2014, 35(6): 660–665 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143506.0660>

文章编号: 1000-7032(2021)01-0044-09

## 基于单苯环荧光团的荧光变色墨水

毛海香<sup>1</sup>, 王 飏<sup>1</sup>, 丁彬彬<sup>1</sup>, 郭敏杰<sup>1</sup>, 樊 志<sup>1</sup>, 李盛华<sup>1\*</sup>, 崔 晶<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457; 2. 中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208)

**摘要:** 以丁二酸二丁酯为原料, 经过缩合、氨化、芳构化合成了单苯环荧光化合物 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a**。溶液中化合物 **2a** 的最大荧光发射峰变化范围为 60 nm, 即从正己烷中的 514 nm 到乙二醇中的 574 nm。化合物 **2a** 在固态下经紫外光照射可发出黄色荧光, 其最大发射波长为 558 nm, 荧光量子产率( $\Phi$ )为 0.28。采用氯甲酸-2,2,2-三氯乙酯(TrocCl)将化合物 **2a** 的氨基酰化可得到单酰胺化产物化合物 **2b**, 固态下可发出绿色荧光, 其最大荧光发射峰位于 493 nm,  $\Phi$  为 0.13; 进一步酰化可得到双酰胺化产物化合物 **2c**, 固态下可发出蓝色荧光, 其最大荧光发射波长 467 nm,  $\Phi$  为 0.79。这一过程可以在本色纸上原位完成, 进而实现荧光三色转变。即将化合物 **2a** 溶液书写于纸张上可获得黄色荧光字样, 在其上涂写不同浓度的 TrocCl 溶液可将纸张上的化合物 **2a** 转化为化合物 **2b** 和 **2c**, 从而使字体的发光颜色变为绿色和蓝色。

**关键词:** 固态荧光; 变色调控; 二氨基对苯二甲酸酯; 溶致变色

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200280

## Color-tunable Fluorescent Ink Based on Single Benzene Fluorophore

MAO Hai-xiang<sup>1</sup>, WANG Biao<sup>1</sup>, DING Bin-bin<sup>1</sup>, GUO Min-jie<sup>1</sup>, FAN Zhi<sup>1</sup>, LI Sheng-hua<sup>1\*</sup>, CUI Jing<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science &amp; Technology, Tianjin 300457, China;

2. SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

\* Corresponding Author, E-mail: shenghuali@tust.edu.cn

**Abstract:** The single benzene fluorophore dibutyl-2,5-diaminoterephthalate **2a** was synthesized by claisen condensation of dibutyl succinate followed by amination and aromatization. The maximum emission peaks of compound **2a** are ranged from 514 nm in n-Hexane to 574 nm in glycol, spanning 60 nm. Compound **2a** displays efficient yellow emissions in solid-state (the emission maxima  $\lambda_{em} = 558$  nm, fluorescence quantum yield  $\Phi = 0.28$ ). The acylation of amino group in compound **2a** by 2,2,2-Trichloroethyl chloroformate (TrocCl) was led to monoamide compound **2b**, which gives green emissions in solid-state ( $\lambda_{em} = 493$  nm,  $\Phi = 0.13$ ); and further acylation led to diamide compound **2c** which gives blue emissions in solid-state ( $\lambda_{em} = 467$  nm,  $\Phi = 0.79$ ). Those trichromatic fluorescent transformation also can be achieved on unbleached papers. As a result of the acylation of compound **2a** on paper, the emission color can be changed from yellow to green and blue after writing different concentration of colorless TrocCl solution on the top of fluorescent **2a** characters, which makes it possible to apply widely as color-tunable fluorescent ink.

**Key words:** solid-state fluorescence; colour-tunable; diaminoterephthalate; solvatochromism

收稿日期: 2020-09-18; 修订日期: 2020-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(21801185); 天津市教委科研计划(2018KJ109); 大学生创新创业训练计划(201910057028)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21801185); Scientific Research Project of Tianjin Educational Committee(2018KJ109); National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program(201910057028)

## 1 引言

有机固体发光材料在发光器件<sup>[1-5]</sup>、有机固体激光器<sup>[6-8]</sup>、生物、化学与力学传感器<sup>[9-12]</sup>、数据记录与储存<sup>[13-14]</sup>、保密与防伪<sup>[14-16]</sup>等方面有着广泛的应用价值。然而,传统有机染料多为共轭大 $\pi$ 结构,容易发生H-聚集造成发光猝灭,导致材料在固态下的量子产率较低<sup>[17]</sup>。为了提高有机材料在固态下的发光效率,化学家们采用各种方法来减少分子的H-聚集,如在发色团上引入大位阻基团以减少 $\pi$ - $\pi$ 堆积<sup>[18]</sup>、形成错位堆积(J-聚集)<sup>[19]</sup>或者交叉堆积(X-聚集)<sup>[20-21]</sup>、聚集诱导发光<sup>[22-24]</sup>和形成超分子包合物<sup>[23-29]</sup>等。

其中,减少分子的 $\pi$ 共轭结构,如采用单芳环体系是减少分子间 $\pi$ -聚集、避免荧光猝灭的有效方法。同时,通过一定的化学修饰,如在苯环上连接推拉电子基团可以增加分子的Stokes位移,使发射波长处于可见光区<sup>[30]</sup>。Shimizu等在苯环上修饰4个取代基团,其中两个取代基包含碳-碳双键,扩展了共轭体系,这一分子在可见光区实现了非常高效的荧光发射<sup>[31]</sup>。而Katagiri等设计合成了另一种四取代苯——2,5-二甲氨基-1,4-二氨基苯。该分子在水中具有较强的绿色荧光,与其他绿色荧光染料相比有更高的稳定性<sup>[32]</sup>。近年来,张红雨教授等发现2,5-二氨基对苯二甲酸酯类晶体可用作红光激光染料,具有放大的自发辐射现象<sup>[33-35]</sup>,其相关衍生物的晶体兼具柔性和发光性能,在柔性光学器件方面有潜在的应用价值<sup>[36-37]</sup>。

综上,单取代苯环分子均连有氨基给电子基团和拉电子基团,这种推拉电子体系使分子的Stokes位移增大,实现了单苯环分子在可见光区的荧光发射<sup>[30]</sup>。而当这类分子中的氨基连有拉电子基团时会导致分子荧光发射蓝移<sup>[38-39]</sup>,若这一转变可以在纸张基底上实现原位转化,将会在数据加密和防伪中发挥重要作用<sup>[40-42]</sup>。因此,我们设计合成了2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯**2a**及其单酰胺衍生物**2b**与双酰胺衍生物**2c**,分别研究了它们在溶液和固态下的发光行为。发现化合物**2a**、**2b**和**2c**均可以在固态下发光,其最大发射波长分别为558,495,467 nm。此时,化合物**2a**、**2b**和**2c**具有较高的量子产率。我们将化合物**2a**的溶液书写于本色纸上,并通过在原有印记

上涂写相应的酰化试剂,在纸张上原位反应生成化合物**2b**和化合物**2c**,实现了荧光从黄光到绿光进而到蓝光的转变。

## 2 实验

### 2.1 实验仪器与材料

实验仪器:核磁共振波谱仪(Bruker AV III,德国布鲁克拜厄斯宾有限公司),紫外分光光度计(F-7100,岛津实验器材有限公司),荧光分光光度计(F-4600,日本日立公司),熔点测定仪(PY-1G,天光新光学仪器科技公司),傅里叶红外光谱分析仪(VECTORN22, Bruker公司),液质联用仪(XevoG2-S QToF,美国沃特世公司),稳态瞬态荧光光谱仪(FLS1000,英国爱丁堡仪器公司),绝对量子产率测量仪(C9920-02,日本HAMAMATSU)。实验材料:氢化钠(梯希爱化成工业发展有限公司),丁二酸二丁酯(上海笛柏化学品技术有限公司),磷酸、盐酸(天津市福晨化学试剂厂),乙酸铵(福晨化学试剂有限公司),单质硫(天津市赢达稀贵化学试剂厂),N,N-二异丙基乙胺(DIPEA,天津希恩思生化科技有限公司),氯甲酸-2,2,2-三氯乙酯(TrocCl 罗恩试剂)。所用溶剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水。

### 2.2 合成路线及方法

化合物**2a**、**2b**和**2c**的合成路线如图1所示。

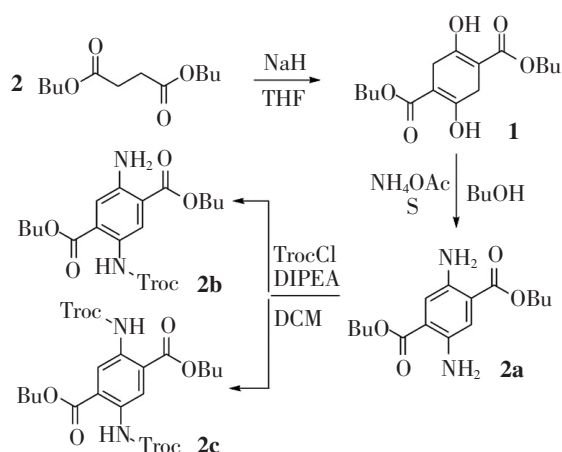


图1 化合物**2a**、**2b**和**2c**的合成路线。

Fig. 1 Synthesis route of compounds **2a**, **2b** and **2c**.

#### 2.2.1 琥珀酰琥珀酸二丁酯**1**的合成

称取氢化钠(2.50 g, 63 mmol)于烧瓶中,依次加入四氢呋喃(THF, 25 mL)、正丁醇(0.5 mL)、丁二酸二丁酯(5.80 g, 25 mmol),回流加热反应10 h后冷却至室温。配制水(20 mL)与磷酸

(3 mL)的混合液,在冰水浴下将反应液倒入如上磷酸溶液中,抽滤,得到白色粉末状固体产物,收率 89%。m. p. 97 ~ 99 °C,  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DCCl}_3$ )  $\delta$  12.21 (s, 1H, H-1), 4.19 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-3), 3.18 (s, 2H, H-2), 1.66 (dq,  $J = 8.2, 6.6$  Hz, 2H, H-4), 1.47 ~ 1.35 (m, 2H, H-5), 0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, H-6)。

### 2.2.2 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** 的合成

将琥珀酰琥珀酸二丁酯 **1** (1.56 g, 5 mmol) 和乙酸铵 (1.93 g, 25 mmol) 溶于正丁醇 (10 mL) 中,在 110 °C 下搅拌 6 h,随后冷却到 90 °C 加入单质硫 (0.176 g, 5.5 mmol),反应过夜后结束冷却后抽滤,所得产物经柱色谱分离得到橙色粉末状固体,收率 72%。m. p. 124 ~ 126 °C,  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DCCl}_3$ ) (见图 2(a))  $\delta$  7.28 (s, 1H, H-2), 5.07 (s, 2H, H-1), 4.28 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-3), 1.74 (dq,  $J = 8.6, 6.7$  Hz, 2H, H-4), 1.52 ~ 1.42 (m, 2H, H-5), 0.98 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, H-6)。IR (KBr)  $\nu_{\max}$  3 461, 3 361, 2 957, 2 866, 1 693, 1 598, 1 500, 1 282, 1 205, 1 102, 942, 878, 801, 736, 588, 506, 442  $\text{cm}^{-1}$ 。LCMS-ESI,  $m/z$  实测值 (理论值)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 309.181 4 (309.180 9)。

### 2.2.3 单酰胺衍生物 **2b** 的合成

将 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** (0.308 g, 1 mmol) 溶于二氯甲烷 (20 mL) 中,加入 DIPEA (0.3 g, 2.3 mmol),冰水浴下搅拌。将 5 mL TrocCl (0.21 g, 1 mmol) 的二氯甲烷溶液缓慢滴加到上述溶液中,室温下搅拌 0.5 h 后,反应液体依次用等量的水、0.1 mol/L 的盐酸溶液、饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液各洗两次,无水硫酸钠干燥,旋蒸后所得产物经柱色谱分离后得到黄绿色粉末状固体,产率 72%。m. p. 79 ~ 81 °C,  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DCCl}_3$ ) (见图 2(b))  $\delta$  10.06 (s, 1H, H-2), 8.83 (s, 1H, H-3), 7.36 (s, 1H, H-9), 5.59 (s, 2H, H-8), 4.83 (s, 2H, H-1), 4.37 ~ 4.33 (m, 2H, H-4), 4.33 ~ 4.28 (m, 2H, H-10), 1.78 (qd,  $J = 7.4, 3.6$  Hz, 4H, H-5, H-11), 1.47 (dtd,  $J = 16.6, 7.4, 1.9$  Hz, 4H, H-6, H-12), 0.99 (td,  $J = 7.4, 4.0$  Hz, 6H, H-7, H-13)。IR (KBr)  $\nu_{\max}$  3 463, 3 360, 2 962, 2 866, 1 692, 1 587, 1 485, 1 295, 1 098, 961, 884, 794, 734, 603, 493, 438  $\text{cm}^{-1}$ 。LCMS-ESI,  $m/z$  实测值 (理论值)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 483.085 6

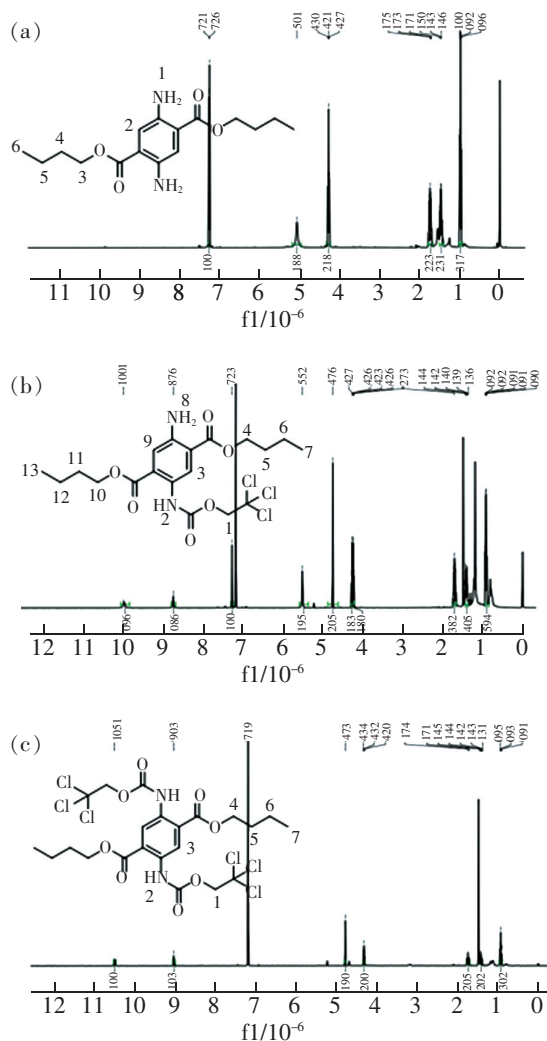


图 2 化合物 **2a**(a)、**2b**(b) 和 **2c**(c) 的  $^1\text{H}$  核磁共振谱图。  
Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of compounds **2a**(a), **2b**(b) and **2c**(c).

(483.085 1)。

### 2.2.4 双酰胺衍生物 **2c** 的合成

将 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** (0.308 g, 1 mmol) 溶于二氯甲烷 (20 mL) 中,加入 DIPEA (0.30 g, 2.3 mmol),冰水浴搅拌。将 5 mL TrocCl (0.42 g, 2 mmol) 的二氯甲烷溶液缓慢滴加到上述溶液中,室温下搅拌 0.5 h。反应液体依次用等量的水、0.1 mol/L 的盐酸、饱和的碳酸氢钠溶液、饱和的氯化钠溶液各洗两次,无水硫酸钠干燥。旋蒸后所得产物经柱色谱分离得到白色固体粉末,产率 88%。m. p. 167 ~ 169 °C,  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DCCl}_3$ ) (见图 2(c))  $\delta$  10.56 (s, 1H, H-2), 9.10 (s, 1H, H-3), 4.85 (s, 2H, H-1), 4.39 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-4), 1.81 (dd,  $J = 8.5, 6.3$  Hz, 2H, H-5), 1.54 ~ 1.46 (m, 2H, H-6), 1.00 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, H-7)。IR (KBr)  $\nu_{\max}$  3 463, 3 360, 2 956, 2 869, 1 896, 1 589, 1 487, 1 288, 1 198,



1 096, 955, 890, 801, 597, 493, 436  $\text{cm}^{-1}$ 。LCMS-ESI,  $m/z$  实测值(理论值)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 658.987 1 (658.986 4)。

### 2.2.5 溶液配制

配制浓度为  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** 的二氯甲烷(DCM)、三氯甲烷(Chloroform)、丙酮(Acetone)、乙腈(MeCN)、甲醇(MeOH)、正己烷(n-Hexane)、乙二醇(Glycol)、二甲基亚砜(DMSO)溶液用于测定化合物 **2a** 的紫外光谱和荧光光谱; 配制浓度为  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的单酰胺衍生物 **2b** 和双酰胺衍生物 **2c** 的二氯甲烷(DCM)溶液用于测定紫外光谱和荧光光谱; 配制浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  化合物 **2a** 的丙酮溶液、浓度为  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

TrocCl 的正己烷溶液、浓度为  $8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TrocCl 的正己烷溶液用于书写。

## 3 结果与讨论

### 3.1 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** 在不同溶剂中的发光行为

2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** 的吸收和发射光谱在不同的溶剂中有着明显的区别。如图 3(a)、(b) 所示, 化合物 **2a** 的紫外吸收波长总体上随着溶剂的极性增大而增大, 如在正己烷中最大吸收波长为 438 nm, 而在 DMSO 中最大吸收波长为 457 nm。这种正的溶剂效应(最大吸收波长随着溶剂的极性增大而增加)说明分子化合物 **2a** 激发态的偶极矩大于基态的偶

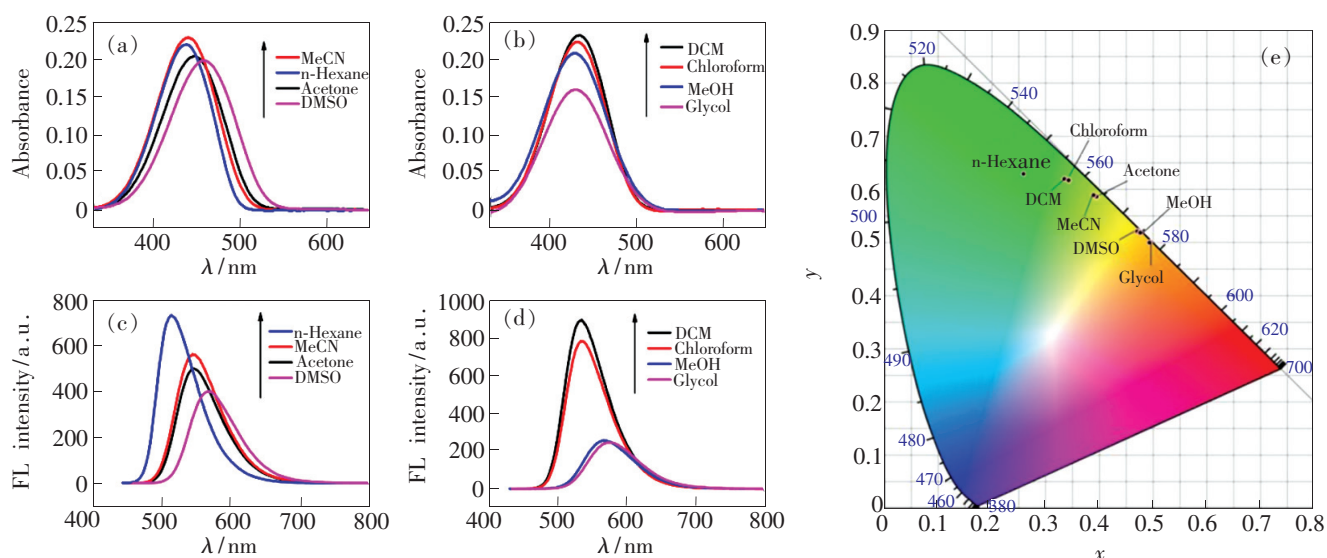


图 3 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的紫外光谱((a) ~ (b))、荧光光谱(激发波长为 440 nm)((c) ~ (d)) 和 CIE 色度图(e)。

Fig. 3 Ultraviolet spectra((a) - (b)) and fluorescence spectra(emission wavelength  $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$ ) ((c) - (d)) of 2,5-bis diaminoterephthalate **2a** ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). (e) CIE chromaticity diagram.

极矩<sup>[43]</sup>。

如图 4 所示, 根据化合物 **2a** 电荷离域的不同状态, 其分子结构至少有两种共振极限式<sup>[33]</sup>。其中烯醇亚胺型化合物 **2a-ii** 共振式, 因其分子内正负电荷分离而具有更大偶极矩, 所以这一状态在化合物 **2a** 分子的激发态中占有较大贡献。而化合物 **2a** 在强极性质子溶剂中的最大吸收波长比正己烷还要小(如表 1 所示, 其在甲醇中的最大吸收波长仅为 429 nm), 我们猜测溶剂中的活泼氢和化合物 **2a-ii** 结构中的烯醇氧负离子有一定的相互作用, 导致其最大吸收波长较为反常。综上所述, 化合物 **2a** 在不同溶剂中的最大吸收波长相差

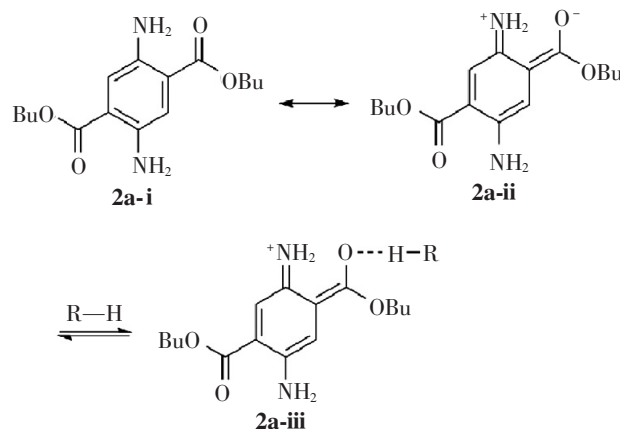


图 4 化合物 **2a** 的共振模型, 并推测其与质子溶剂的相互作用。

Fig. 4 Resonance model for compound **2a** and speculated its interactions with proton solvent

28 nm(从 429 nm 到 457 nm),与 2,5-双甲砒基-1,4-二氨基苯(17 nm)<sup>[32]</sup>和 2,5-二氨基对苯二甲酸脂类(8 nm)<sup>[33]</sup>相比其吸收光谱受溶剂的极性影响较大,这预示其发射光谱也会具有较大差异。

图 3(c)、(d)为化合物 **2a** 在不同溶剂中的荧光光谱。化合物 **2a** 在正己烷中为绿色荧光,其最大发射波长为 514 nm,Stokes 位移为 76 nm 且荧光强度较大;在 DMSO 中为橙黄色荧光,其

最大发射波长为 567 nm,Stokes 位移为 110 nm 且荧光强度有所减小;而在乙二醇中为橙色荧光,其最大发射波长为 574 nm,Stokes 位移为 144 nm 且荧光强度进一步变小。这一现象与我们从紫外光谱中所推测的分子机制相一致,即在强极性溶剂和质子性溶剂中,激发态会采取电荷分离的共振结构,这一分子弛豫过程导致了荧光光谱红移,同时激发态的溶剂化作用致使其荧光强度进一步降低。

表 1 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** 在不同溶剂中的光谱数据

Tab. 1 Spectral data of 2,5-bis diaminoterephthalate **2a** in different solvents

Solvents	Dielectric constant	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Stokes shift/nm
n-Hexane	1.58	438	$5.5 \times 10^3$	514	76
Chloroform	4.81	431	$5.55 \times 10^3$	534	103
DCM	9.8	434	$5.77 \times 10^3$	534	100
Acetone	20.7	448	$5.10 \times 10^3$	546	98
Glycol	33.6	430	$3.97 \times 10^3$	574	144
MeCN	37.5	439	$5.72 \times 10^3$	545	106
MeOH	37.7	429	$5.17 \times 10^3$	567	138
DMSO	47.2	457	$4.95 \times 10^3$	567	110

综上,如表 1 所示,化合物 **2a** 的荧光发光行为受溶剂影响较大,其最大发射波长变化了 60 nm,即从正己烷中的 514 nm 到乙二醇中的 574 nm;其不同溶剂中均具有较大 Stokes 位移,即从正己烷中的 76 nm 到乙二醇中的 144 nm。CIE 图(图 3(e))中显示其发光具有较大的变色范围,覆盖了绿色、黄绿、橙黄等多种颜色。尝试将不同溶剂的化合物 **2a** 涂写于本色纸上,但当溶剂挥发后在 365 nm 紫外灯下只能激发出黄色荧光。因此,获取 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯的荧光变色行为要考虑其他途径。

### 3.2 2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸丁酯 **2a** 及其单酰胺衍生物 **2b** 和双酰胺衍生物 **2c** 在溶剂及固态的发光行为

考虑化合物 **2a** 分子中有两个氨基为给电子基团,若将其衍生化为酰胺,即改变其官能团为拉电子基团,可以在很大程度上改变分子的发光行为,并且其单衍生化和双衍生化产物也应具有不同的发光行为。经过系列尝试,综合考虑了随后其在纸张上的变色行为,最终选用氯甲酸——2,2,2-三氯乙酯(TrocCl)并取得了较

好的结果。

如图 1 所示,采用不同化学计量的 TrocCl 与化合物 **2a** 反应得到了单酰胺化合物 **2b** 和双酰胺产物 **2c**。如图 5(a)、(b)所示,我们首先研究了它们在溶液下的光谱行为,在二氯甲烷溶液中,它们的紫外最大吸收波长依次为 434, 400, 367 nm,显示出较大蓝移的现象;而其荧光最大发射波长依次为 534, 473, 434 nm,同样显示出蓝移的现象,并且荧光强度呈现增强的趋势。这种明显的颜色差异鼓舞我们继续研究其固态发光行为。如图 6(b)所示,化合物 **2a**、**2b** 和 **2c** 分别为橙色、黄色和白色粉末状固体,对应于紫外光照射下可以发射出较为强烈的黄色、绿色和蓝色荧光,其最大发射波长分别为 558 nm(CIE 坐标:0.377,0.475)、495 nm(CIE 坐标:0.189,0.432)和 467 nm(CIE 坐标:0.155,0.177)(如表 2 和图 6(c)所示)。

随后测定了它们在固态下的荧光量子产率( $\Phi$ )和荧光寿命( $\tau$ )。如表 2 所示,化合物 **2a** 的  $\tau = 9.09 \text{ ns}$ ,  $\Phi = 0.28$ ,比 2,5-双甲砒基-1,4-二氨基苯( $\Phi = 0.69$ )<sup>[32]</sup>和 2,5-二氨基对苯二甲酸脂

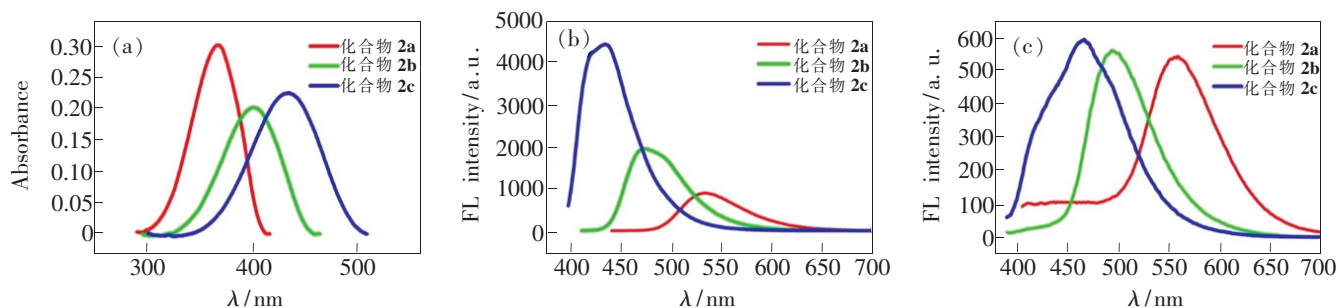


图 5 化合物 **2a**、**2b**、**2c** 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 中的紫外光谱(a)与荧光光谱(b);(c)化合物 **2a**、**2b**、**2c** 的固态荧光光谱(激发波长分别为 440, 396, 366 nm)。

Fig. 5 (a) Ultraviolet spectra and fluorescence spectra(b) of compounds **2a**, **2b** and **2c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). (c) Fluorescence spectra of compounds **2a**, **2b** and **2c** in solid state with emission wavelength 440, 396, 366 nm respectively.

表 2 化合物 **2a**、**2b** 和 **2c** 在固态下的光谱性质

Tab. 2 Spectroscopic properties of **2a**, **2b** and **2c** in solid states

Compound	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Quantum yield	Lifetime/ ns	Radiative decay rates/ $\text{s}^{-1}$	Nonradiative decay rates/ $\text{s}^{-1}$
<b>2a</b>	440	558	0.28	9.09	$3.08 \times 10^7$	$7.92 \times 10^7$
<b>2b</b>	396	495	0.13	6.79	$1.91 \times 10^7$	$1.28 \times 10^7$
<b>2c</b>	366	467	0.79	17.21	$4.59 \times 10^7$	$1.22 \times 10^7$

类( $\Phi = 0.40$ )<sup>[33]</sup>的量子产率要低;单酰胺 **2b** 的  $\tau = 6.79 \text{ ns}$ ,  $\Phi = 0.13$ , 其量子产率与化合物 **2a** 相比有所降低;而双酰胺 **2c** 的  $\tau = 17.21 \text{ ns}$ , 量子产率则大大增加, 为 0.79。

采用如下公式, 可以计算化合物 **2a**、**2b** 和 **2c** 的荧光辐射速率常数 ( $\Gamma$ ) 与非辐射速率常数 ( $K_{\text{nr}}$ ):

$$\Phi = \frac{\Gamma}{\Gamma + K_{\text{nr}}}, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + K_{\text{nr}}}, \quad (2)$$

如表 2 所示, 对于辐射速率常数, 具有对称结构的化合物 **2c** 和 **2a** 明显大于非对称化合物 **2b**, 分别是 **2b** 的 1.6 和 2.4 倍。化合物 **2b** 和 **2c** 的非辐射速率常数为  $1.28 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  和  $1.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 只为化合物 **2a** 的 15%~16%, 说明三氯乙酰羰基这样大的基团引入可以抑制激发态的结构变形, 增加了基态和激发态的能隙, 从而减小非辐射速率常数。

### 3.3 基于化合物 **2a** 在纸张上原位酰化反应的荧光变色墨水体系

通过控制 TrocCl 的化学计量对化合物 **2a** 进行酰化可以选择性地生成 **2b** 和 **2c**。我们期望这一反应可以在纸张上原位发生。即首先

将一定浓度的化合物 **2a** 涂写于本色纸上可以发出黄色荧光, 随后采用一定浓度的 TrocCl 将化合物 **2a** 酰化即可以实现荧光发光颜色的改变。经过系列尝试, 最终确定了墨水组方为墨水 A:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  化合物 **2a** 的丙酮溶液、墨水 B:  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TrocCl 的正己烷溶液、墨水 C:  $8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TrocCl 的正己烷溶液。

如图 6(e) 所示, 用毛笔蘸取墨水 A 涂在本色纸上写“TUST”字样, 在自然光下字体为橙黄色, 365 nm 的紫外光照射下字体发出黄色荧光(如图 6(e) i 所示); 取墨水 B 复描“UST”字样, 则化合物 **2a** 原位酰化生成 **2b**, 自然光下字体很快由黄色变成绿色, 紫外光照射下字体为绿色荧光(如图 6(e) ii 所示); 取墨水 C 复描“S”字样, **2b** 进一步原位酰化生成 **2c**, 自然光下字体由绿色变成无色, 在 365 nm 紫外光照射下字体发出蓝色荧光(如图 6(e) iii 所示); 而图 6(e) iv 显示, 进一步在“T”字样上涂写墨水 A 则可以遮盖原有字样的颜色。利用这样的原位化学反应, 通过无荧光特征酰化试剂 TrocCl 将化合物 **2a** 不同程度地酰化, 在纸张上实现了荧光发光颜色的三色转变, 即由黄色变为绿色, 进而变为蓝色。



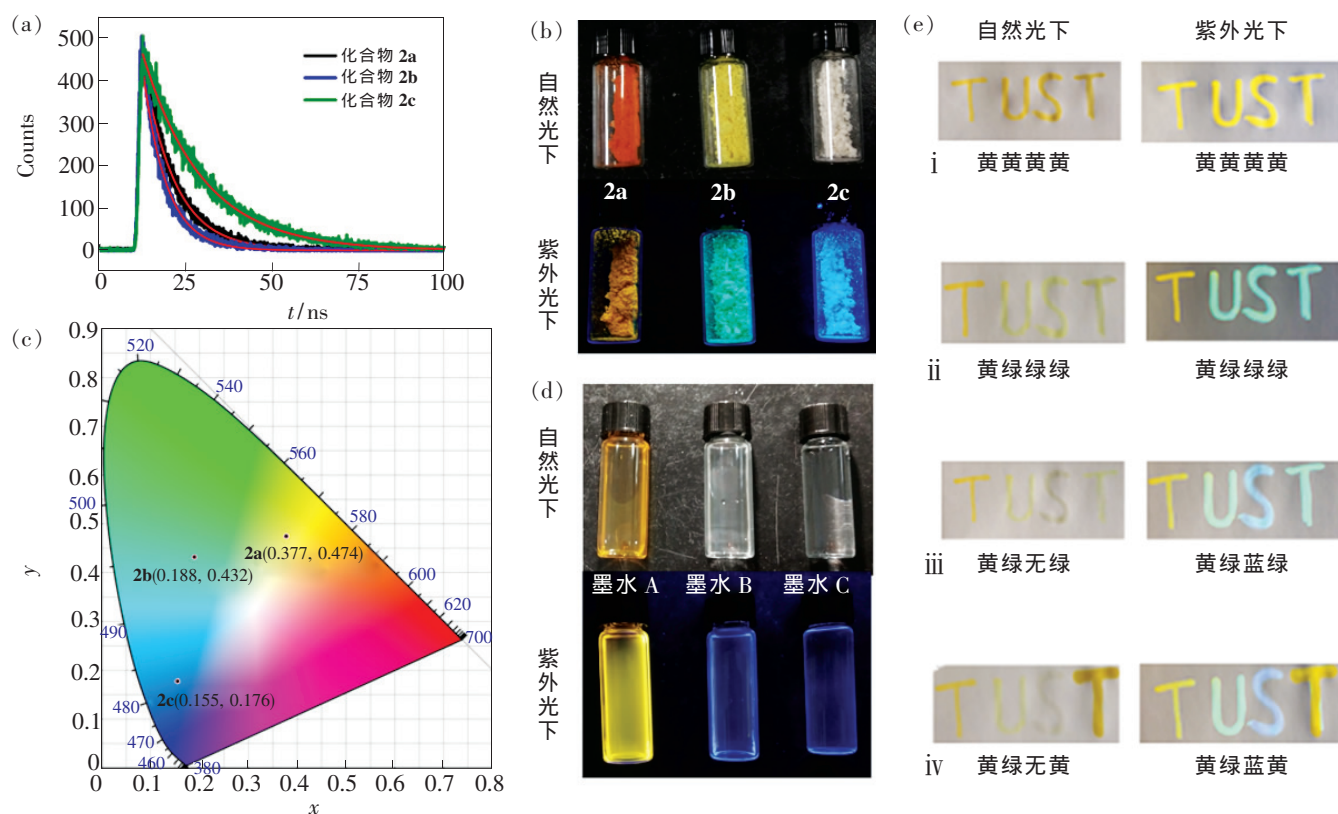


图 6 (a) 化合物 **2a**、**2b**、**2c** 的荧光寿命光谱; (b) 化合物 **2a**、**2b**、**2c** 的图像; (c) CIE 色度图; (d) 墨水 A、B、C; (e) 荧光墨水的颜色变化图: i 墨水 A 书写“TUST”, ii 墨水 B 复描“UST”, iii 墨水 C 复描“S”, iv 在“T”字样上复描墨水 A, 其中左侧一列为自然光照射, 右侧一列为紫外光照射; 图中的“黄”、“绿”、“蓝”、“无”分别代表“黄色”、“绿色”、“蓝色”、“无色”。

Fig. 6 (a) Fluorescence lifetime spectra of compounds **2a**, **2b** and **2c**. (b) Image of compounds **2a**, **2b** and **2c**. (c) CIE chromaticity diagram. (d) Ink A, B and C. (e) i ink A writes “TUST”, ii ink B retraces “UST”, iii ink C retraces “S”, iv ink A retraces “T”, one on the left is natural light irradiation, one on the right is ultraviolet irradiation. The words “yellow”, “green”, “blue” and “nothing” in the picture respectively represent “yellow”, “green”, “blue” and “colorless”.

## 4 结 论

本文以丁二酸二丁酯为原料, 设计合成了 2, 5-二氨基-1, 4-苯二甲酸丁酯(化合物 **2a**)。化合物 **2a** 具有明显的溶致荧光变色行为, 在不同的溶剂中可发出绿色、黄绿、橙黄等多种颜色, 并且具有较大的 Stokes 位移。化合物 **2a** 在固态下经紫外光照射可发出黄色荧光, 采用不同当量的酰化试剂 TrocCl 将化合物 **2a** 的氨基酰化可得到单酰

胺化产物化合物 **2b** 和双酰胺化产物化合物 **2c**, 在固态下分别可发出绿色和蓝色荧光, 且具有较高的荧光量子产率。将化合物 **2a** 配制成荧光墨水, 书写于纸张纸上可以获得黄色荧光字样, 在其上涂写不同浓度的 TrocCl 溶液可将纸张上的化合物 **2a** 转化为化合物 **2b** 和化合物 **2c**, 字体发光颜色可变为绿色和蓝色。这一过程丰富了荧光变色调控墨水的种类, 在数据加密和防伪中具有潜在的应用价值。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LIU J H, YANG Z X, YE B Q, *et al.*. A review of stability-enhanced luminescent materials: fabrication and optoelectronic applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(17): 4934-4955.
- [ 2 ] GRIMSDALE A C, CHAN K L, MARTIN R E, *et al.*. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices [J]. *Chem. Rev.*, 2009, 109(3): 897-1091.
- [ 3 ] MULLEN K, SCHERF U. *Organic Light-emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.



- [4] 娄庆,曲松楠. 基于超级碳点的水致荧光“纳米炸弹”[J]. 中国光学, 2015,8(1):91-98.  
LOU Q, QU S N. Water triggered luminescent “nano-bombs” based on supra-carbon-nanodots [J]. *Chin. Opt.*, 2015,8(1):91-98. (in Chinese)
- [5] 刘小芳,王胜男,许健,等. 简易法制备高量子产率荧光材料及其应用[J]. 应用化学, 2018,35(6):674-678.  
LIU X F, WANG S N, XU J, *et al.*. Facile preparation and application of fluorescent material with high quantum yield [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2018,35(6):674-678. (in Chinese)
- [6] HIDE F, DÍAZ-GARCÍA A, SCHWARTZ B J, *et al.*. Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials [J]. *Science*, 1996,273(5283):1833-1836.
- [7] SAMUEL I D W, TURNBULL G A. Organic semiconductor lasers [J]. *Chem. Rev.*, 2007,107(4):1272-1295.
- [8] ZHANG C, ZOU C L, YAN Y L, *et al.*. Two-photon pumped lasing in single-crystal organic nanowire exciton polariton resonators [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011,133(19):7276-7279.
- [9] KWOK R T K, LEUNG C W T, LAM J W Y, *et al.*. Biosensing by luminogens with aggregation-induced emission characteristics [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015,44(13):4228-4238.
- [10] ZHU H, FAN J L, DU J J, *et al.*. Fluorescent probes for sensing and imaging within specific cellular organelles [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2016,49(10):2115-2126.
- [11] NIU G L, ZHANG R Y, KWONG J P C, *et al.*. Specific two-photon imaging of live cellular and deep-tissue lipid droplets by lipophilic AIE gens at ultralow concentration [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(14):4778-4787.
- [12] SAGARA Y, YAMANE S, MITANI M, *et al.*. Mechanoresponsive luminescent molecular assemblies: an emerging class of materials [J]. *Adv. Mater.*, 2016,28(6):1073-1095.
- [13] KUMAR K, DUAN H G, HEGDE R S, *et al.*. Printing colour at the optical diffraction limit [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012,7(9):557-561.
- [14] LU Y Q, ZHAO J B, ZHANG R, *et al.*. Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals [J]. *Nat. Photonics*, 2014,8(1):32-36.
- [15] WU H, CHEN Y, LIU Y. Reversibly photoswitchable supramolecular assembly and its application as a photoerasable fluorescent ink [J]. *Adv. Mater.*, 2017,29(10):1605271-1-5.
- [16] BERAM K, PAL P, MALIK S. Solid-state emissive organic chromophores: design, strategy and building blocks [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(3):788-802.
- [17] 杨兵,马於光,沈家骢.  $\pi$ -共轭分子堆积、光电性能与超分子调控 [J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12):2643-2658.  
YANG B, MA Y G, SHEN J C. Stacking mode, optoelectronic property and supramolecular control method in  $\pi$ -conjugated organic molecules [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2008,29(12):2643-2658. (in Chinese)
- [18] 段炼,邱勇. 有机发光材料与器件研究进展 [J]. 材料研究学报, 2015,29(5):321-336.  
DUAN L, QIU Y. Recent advances in organic electroluminescent materials and devices [J]. *Chin. J. Mater. Res.*, 2015,29(5):321-336. (in Chinese)
- [19] SAGARA Y, KATO T. Mechanically induced luminescence changes in molecular assemblies [J]. *Nat. Chem.*, 2009,1(8):605-610.
- [20] XIE Z Q, YANG B, CHENG G, *et al.*. Supramolecular interactions induced fluorescence in crystal: anomalous emission of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzene with all cis double bonds [J]. *Chem. Mater.*, 2005,17(6):1287-1289.
- [21] HE F, XU H, YANG B, *et al.*. Oligomeric phenylenevinylene with cross dipole arrangement and amorphous morphology: enhanced solid-state luminescence efficiency and electroluminescence performance [J]. *Adv. Mater.*, 2005,17(22):2710-2714.
- [22] HONG Y N, LAM J W Y, TANG B Z. Aggregation-induced emission [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2011,40(11):5361-5388.
- [23] MEI J, HONG Y N, LAM J W Y, *et al.*. Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts [J]. *Adv. Mater.*, 2014,26(31):5429-5479.
- [24] FENG H T, YUAN Y X, XIONG J B, *et al.*. Macrocycles and cages based on tetraphenylethylene with aggregation-induced emission effect [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018,47(19):7452-7476.
- [25] 赵跃智,蔡敏敏,钱妍,等. 聚集诱导发光体系:化合物种类、发光机制及其应用 [J]. 化学进展, 2013,25(2-3):296-321.  
ZHAO Y Z, CAI M M, QIAN Y, *et al.*. The systems with aggregation induced emission: compounds, emission mechanisms

- and their applications [J]. *Prog. Chem.*, 2013, 25(2-3):296-321. (in Chinese)
- [26] ZHANG Z Y, LIU Y. Ultralong room-temperature phosphorescence of a solid-state supramolecule between phenylmethylpyridinium and cucurbit[6]uril [J]. *Chem. Sci.*, 2019, 10(33):7773-7778.
- [27] ZHANG Z Y, XU W W, XU W S, *et al.*. A synergistic enhancement strategy for realizing ultralong and efficient room-temperature phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(42):18748-18754.
- [28] JIN W H, LU H H, ZHANG Q, *et al.*. A dual-mode orthogonally tunable fluorescent system covering the whole white light region [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4(2):532-536.
- [29] WANG Q, ZHANG Q, ZHANG Q W, *et al.*. Color-tunable single-fluorophore supramolecular system with assembly-encoded emission [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):158.
- [30] CHRISTOFFERS J. Diaminoterephthalate fluorescence dyes-versatile tools for life sciences and materials science [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, 2018(20-21):2366-2377.
- [31] SHIMIZU M, TAKEDA Y, HIGASHI M, *et al.*. 1,4-Bis(alkenyl)-2,5-dipiperidinobenzenes: minimal fluorophores exhibiting highly efficient emission in the solid state [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(20):3653-3656.
- [32] BEPPU T, TOMIGUCHI K, MASUHARA A, *et al.*. Single benzene green fluorophore: solid-state emissive, water-soluble, and solvent- and pH-independent fluorescence with large Stokes shifts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(25):7332-7335.
- [33] TANG B L, WANG C G, WANG Y, *et al.*. Efficient red-emissive organic crystals with amplified spontaneous emissions based on a single benzene framework [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(41):12543-12547.
- [34] HUANG R, LIU B, WANG C G, *et al.*. Constructing full-color highly emissive organic solids based on an X-shaped tetrasubstituted benzene skeleton [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(19):10510-10518.
- [35] TANG B L, ZHANG Z L, LIU H P, *et al.*. Amplified spontaneous emission, optical waveguide and polarized emission based on 2,5-diaminoterephthalates [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2017, 28(11):2129-2132.
- [36] HUANG R, WANG C G, WANG Y, *et al.*. Elastic self-doping organic single crystals exhibiting flexible optical waveguide and amplified spontaneous emission [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(21):1800814.
- [37] HUANG R, TANG B L, YE K Q, *et al.*. Flexible luminescent organic bulk crystal: 2D elasticity toward 3D optical waveguide [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(22):1900927.
- [38] PFLANTZ R, CHRISTOFFERS J. Diaminoterephthalates: scaffolds for combinatorial chemistry [J]. *J. Chem. Eur. J.*, 2009, 15(9):2200-2209.
- [39] LI S H, XU X F, ZHOU Y, *et al.*. Reversibly tunable white-light emissions of styrylpyridiniums with cucurbiturils in aqueous solution [J]. *Org. Lett.*, 2017, 19(24):6650-6653.
- [40] REN W, LIN G G, CLARKE C, *et al.*. Optical nanomaterials and enabling technologies for high-security-level anticounterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(18):1901430-1-15.
- [41] 鞠乐, 张婷, 秦天游, 等. 通过开关单元调节赋予苝烷水致变色性质及喷水打印应用 [J]. *应用化学*, 2019, 36(2):137-145.
- JU L, ZHANG T, QIN T Y, *et al.*. Endowing hydrochromism to fluoranes by modifying their switch sites and their applications in water-jet printing [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2019, 36(2):137-145. (in Chinese)
- [42] 李建华, 王洪泽, 盛兰, 等. 无墨喷水可重复打印纸工业化制备 [J]. *应用化学*, 2018, 35(6):679-686.
- LI J H, WANG H Z, SHENG L, *et al.*. Industrial preparation of water-jet rewritable paper [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2018, 35(6):679-686. (in Chinese)
- [43] BEATA J, JANINA K, JERZY P. Dichromophoric hemicyanine dyes. Synthesis and spectroscopic investigation [J]. *Dyes Pigm.*, 2007, 74(2):262-268.



毛海香(1994-),女,河北唐山人,硕士研究生,2018年于邯郸学院获得学士学位,主要从事单苯环荧光化合物的研究。  
E-mail: haixiangmao@mail.tust.edu.cn



李盛华(1983-),男,内蒙古包头人,博士,讲师,2014年于南开大学获得博士学位,主要从事荧光分子的设计与合成研究。  
E-mail: shenghuali@tust.edu.cn