

文章编号: 1000-7032(2021)07-0976-08

# 二氰基二苯乙烯基苯衍生物合成及力致发光变色性能

曹祥建<sup>1,2</sup>, 左新晓<sup>1</sup>, 孟振功<sup>2</sup>, 余振强<sup>2\*</sup>

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 深圳大学 化学与环境工程学院, 广东 深圳 518071)

**摘要:** 力致变色荧光材料具有机械力刺激响应的性能,在压敏传感等领域有着广阔的应用前景。本文制备了一种具有聚集诱导发光效应的二氰基二苯乙烯基苯衍生物(DCS-Bn),采用高分辨质谱对其化学结构进行了表征。通过吸收光谱和荧光发射光谱研究了DCS-Bn的光物理性质,并使用差示扫描量热仪和X射线粉末衍射仪考察了其聚集态结构。实验结果表明,DCS-Bn在溶液和固体状态均具有较强的发光性能。并且,基于DCS-Bn独特的棒状分子结构及“晶态-非晶态”的聚集态结构变化,该材料具有力致发光变色性质。采用溶剂熏蒸或者加热处理,DCS-Bn荧光颜色又能恢复,在可重复书写荧光材料等领域具有潜在应用价值。

**关键词:** 聚集诱导发光; 二氰基二苯乙烯基苯; 高荧光量子产率; 聚集态结构; 力致发光变色  
中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210129

## Synthesis and Mechanofluorochromic Property of Dicyanodistyrylbenzene Derivative

CAO Xiang-jian<sup>1,2</sup>, ZUO Xin-xiao<sup>1</sup>, MENG Zhen-gong<sup>2</sup>, YU Zhen-qiang<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518071, China)

\* Corresponding Author, E-mail: zqyu@szu.edu.cn

**Abstract:** Mechanochromic luminescent materials have potential applications in pressure sensitive sensing due to their mechanical response properties. In this paper, a dicyanodistyrylbenzene(DCS) derivative(DCS-Bn) with aggregation-induced emission(AIE) property was synthesized, and its molecular structure was characterized by high-resolution mass spectra. The photophysical properties of DCS-Bn were studied by absorption spectra and fluorescence emission spectra. Furthermore, the aggregation structures of DCS-Bn were measured by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction experiment. The results revealed that DCS-Bn has high efficiency luminescence both in solution and solid state. DCS-Bn has the mechanofluorochromic property due to its unique rod molecular structure and the changes of aggregated structures(crystalline or amorphous state). The fluorescence emission color can recover to pristine state through solvent fuming or heating treatment, thus, DCS-Bn has potential application value in the fields of rewritable fluorescent materials.

**Key words:** aggregation-induced emission; dicyanodistyrylbenzene; high fluorescence quantum yield; aggregation structures; mechanofluorochromic

收稿日期: 2021-04-08; 修订日期: 2021-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(21875143); 深圳市创新研究基金(JCYJ20180507182229597); 广东省自然科学基金(2016A030312002)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21875143); Innovation Research Foundation of Shenzhen(JCYJ20180507182229597); Natural Science Foundation of Guangdong Province(2016A030312002)

## 1 引 言

有机发光材料尤其是刺激响应型功能材料, 由于具有对外界机械力、温度、湿度、pH 和光等刺激做出响应进而改变其荧光发射的性质, 有望应用于信息传感和防伪加密等领域<sup>[1-3]</sup>。然而, 传统的平面稠环共轭荧光材料具有聚集诱导荧光猝灭 (Aggregation-caused quenching, ACQ) 的特点, 聚集态发光强度大幅度减弱, 限制了其在发光器件和信息传感等领域的应用<sup>[4-5]</sup>。2001 年, 唐本忠课题组发现了聚集诱导发光 (Aggregation-induced emission, AIE) 现象<sup>[6]</sup>, 与 ACQ 现象完全相反, AIE 分子在聚集态具有很强的荧光发射, 为制备固态高发光效率的功能材料提供了可能<sup>[7-9]</sup>。

二氰基二苯乙烯基苯 (Dicyanodistyrylbenzene, DCS) 是一种典型的 AIE 分子<sup>[10]</sup>, 具有独特刺激响应的特性, 包括光致发光变色<sup>[11]</sup>、热致发光变色<sup>[12]</sup>和溶剂变色<sup>[13]</sup>等。此外, DCS 衍生物还具有力致发光变色的性质<sup>[14-15]</sup>, 可以在外界机械力刺激下显示出明显的荧光颜色变化。Weder 等<sup>[16]</sup>合成了苯氧基己氧基修饰的 DCS 衍生物, 研究了温度对于力致发光变色的影响。在室温下, 由机械力诱导的从晶态-非晶态的相变引起发光波长红移; 而在 100 °C 下, 由晶态相变引起的发光波长蓝移。张等<sup>[17]</sup>设计了苯丙氧基修饰的棒状 DCS 衍生物 (Ben-DCSB), 基于聚集态由晶态到无定形态的可逆转变, 具有力致发光变色的性质。如今, DCS 及其衍生物在压敏传感<sup>[14-17]</sup>、生物成像<sup>[18]</sup>和发光液晶<sup>[19]</sup>等领域具有重要的潜在应用前景。

目前, 已经开发出了多种新型力致发光变色材料<sup>[20-24]</sup>, 同时, 对力致发光变色行为产生的机理, 如分子构象的变化<sup>[20]</sup>或分子间聚集状态的改变<sup>[21]</sup>也进行了详细的研究。通过对 DCS 的化学结构细微修饰, 将对分子的聚集态结构产生显著的影响, 进而改变其发光性能<sup>[14-17]</sup>。因此, 如果想要从理论上研究分子的聚集态结构, 必须进行合理而精细的分子设计, 以合成新型的力致变色荧光材料<sup>[25-28]</sup>。

本文将苯氧基引入 DCS 基团两侧合成了具有棒状结构的分子 DCS-Bn, 苯氧基引入将增加 DCS-Bn 分子的柔性, 期望通过改变晶态和非晶态的分子堆积方式以调控其力致发光变色性能。实

验研究了 DCS-Bn 基本的光物理性质和聚集态结构, 并阐明了其力致发光变色的内在机理。

## 2 实 验

### 2.1 材料

对羟基苯乙腈、溴化苄、对苯二甲醛、碳酸钾 ( $K_2CO_3$ )、四丁基溴化铵 (TBAB) 和氢氧化钠 (NaOH) 等化学药品购自安耐吉化学有限公司, 乙腈 (MeCN)、乙醇 (EtOH)、石油醚 (PE)、乙酸乙酯 (EA) 和四氢呋喃 (THF) 等有机溶剂购自天津市江天试剂公司, 所有药品和溶剂均为分析纯, 可以直接用于实验。光谱测试溶剂水使用实验室超纯水过滤装置净化。

### 2.2 分析测试仪器

采用 Bruker AVANCE III 500M 核磁共振波谱仪测试  $^1H$  NMR 和  $^{13}C$  NMR; 使用 Thermo Finnigan TSQ 7000 质谱仪确认样品的化学结构; 采用北京瑞利 WQF-510A 傅里叶变换红外光谱仪分析目标产物所含特征官能团; 通过岛津 UV-2500 吸收光谱仪测试其吸收光谱; 使用日立 F7000 发射光谱仪分析其荧光发射性质, 并采用 Quantaaurus-QY 绝对量子产率测量仪测试其发光效率; 通过 TA Q50 热失重分析仪分析样品的热稳定性; 采用德国耐驰 DSC 200 F3 差示扫描量热仪对样品的相转变行为进行研究; 使用荷兰帕纳科 X 射线粉末衍射仪分析样品的聚集态结构。

### 2.3 目标产物合成

DCS-Bn 的合成路线如图 1 所示。

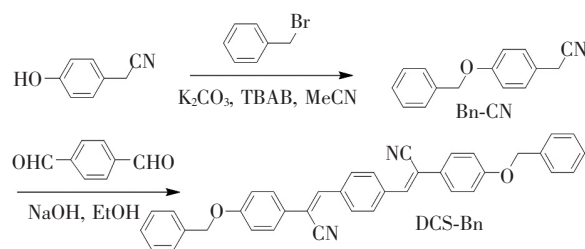


图 1 DCS-Bn 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of DCS-Bn

#### (1) Bn-CN 的合成

在 250 mL 双口烧瓶中加入 1.04 g (7.80 mmol) 对羟基苯乙腈、4.31 g (31.18 mmol)  $K_2CO_3$  和催化剂量的 TBAB, 在  $N_2$  氛围下, 注入 100 mL 乙腈溶剂, 不断搅拌并升高温度。然后, 缓慢加入 1.4 mL (11.69 mmol) 溴化苄, 加热回流反应 24 h。利用薄层色谱分析法监测反应进度, 等待反

应结束后,冷却至室温,过滤除去不溶物,收集滤液,减压旋蒸除去反应溶剂后,进行柱层析提纯。以 PE:EA = 20:1 为淋洗剂进行柱层析,然后收集产物并真空干燥,最终得到 1.35 g 白色固体粉末 (Bn-CN),产率 77.6%。

### (2) DCS-Bn 的合成

称取 0.70 g (3.14 mmol) Bn-CN 和 0.20 g (1.49 mmol) 对苯二甲醛,在  $N_2$  氛围下,注入 100 mL 乙醇溶剂,不断搅拌并加热至 50 °C,使其充分溶解。随后称取 0.18 g (4.48 mmol) 氢氧化钠,将其缓慢加入反应体系中,在室温下不断搅拌反应 5 h。利用薄层色谱分析法监测反应进度,等待反应结束后,溶液中有大量固体析出,自然冷却到室温后,用布氏漏斗抽滤,将粗产物用乙醇加热重结晶,收集产物并真空干燥,得到 0.71 g 淡黄色产物 (DCS-Bn),产率为 87.7%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 目标产物结构鉴定

通过 Williamson 醚化和 Knoevenagel 缩合反应<sup>[14]</sup>合成了目标化合物 DCS-Bn,采用  $^1H$  NMR 和  $^{13}C$  NMR 表征了中间体 Bn-CN 的化学结构,如图 2 所示。

$^1H$  NMR (500 MHz,  $d_6$ -acetone,  $10^{-6}$ ):  $\delta$  = 7.47 ~ 7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.40 ~ 7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.33 ~ 7.29 (d, 3H,  $J$  = 10.00 Hz, Ar-H), 7.04 ~ 7.02 (m, 2H, Ar-H), 5.12 (s, 2H,  $-CH_2-$ ), 3.84 (s, 2H,  $-CH_2-$ )。

$^{13}C$  NMR (125 MHz,  $d_6$ -acetone,  $10^{-6}$ ):  $\delta$  = 158.47, 137.35, 129.27, 128.44, 127.81, 127.56, 123.42, 118.59, 115.32, 69.64, 21.72。

由于目标产物 DCS-Bn 的溶解性不好,未能通过核磁表征其化学结构,采用高分辨质谱和傅里叶变换红外光谱确认其化学结构。如图 3(a) 为 DCS-Bn 的质谱图,  $m/z$  计算结果 ( $C_{38}H_{28}N_2O_2 + [H]^+ = 545.2151$ ) 与质谱分析发现数值 (545.2222) 相符,说明合成了目标产物。此外,通过红外光谱仪分析样品的特征吸收峰,如图 3(b) 所示,在  $3036\text{ cm}^{-1}$  处有一个吸收峰,对应着  $-C=C-H$  的伸缩振动,同时在  $2212\text{ cm}^{-1}$  处有  $-C\equiv N$  的伸缩振动吸收峰,表明分子内存在双键和氰基结构<sup>[20]</sup>。综上所述,证明合成的产物即为目标分子。

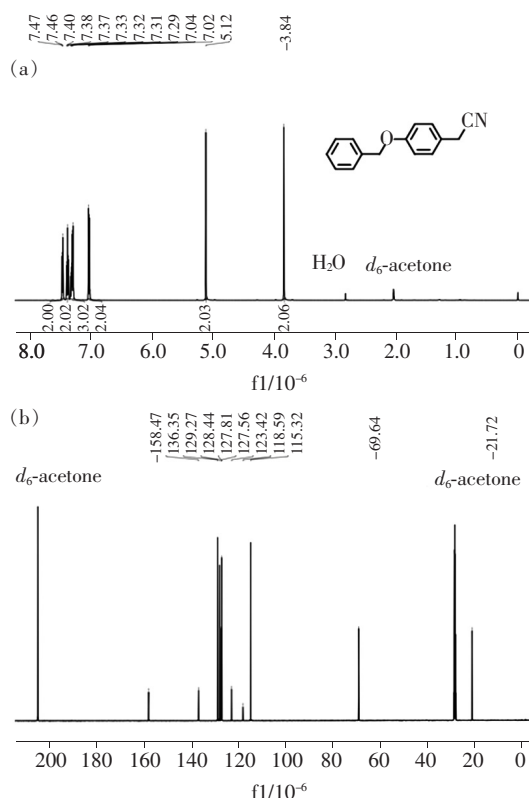


图 2 Bn-CN 在  $d_6$ -acetone 中的  $^1H$  NMR (a) 和  $^{13}C$  NMR (b)

Fig. 2  $^1H$  NMR (a) and  $^{13}C$  NMR (b) of Bn-CN in  $d_6$ -acetone

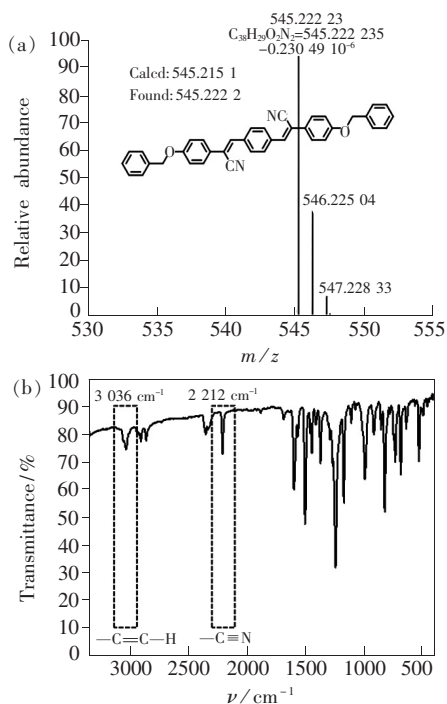


图 3 DCS-Bn 的高分辨质谱 (a) 和红外吸收谱 (b)

Fig. 3 High-resolution mass spectra (HR-MS) (a) and infrared absorption spectrum (IR) (b) of DCS-Bn

### 3.2 聚集诱导发光性质

采用紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱研究了样品在溶液中聚集过程的光物理性质。通过对 DCS-Bn 溶解性测试, 确定 THF 是良溶剂,  $H_2O$  则是不良溶剂。如图 4(a) 所示, 随着不良溶剂

$H_2O$  的体积分数( $f_w$ )不断增加, DCS-Bn 在溶液中发生明显的聚集, 吸收峰由 380 nm 蓝移至 342 nm; 同时, 在吸收曲线的长波段区域可以看到吸收拖尾现象, 这一现象主要是由于溶液中 DCS-Bn 形成纳米尺度聚集体的光散射导致<sup>[6]</sup>。

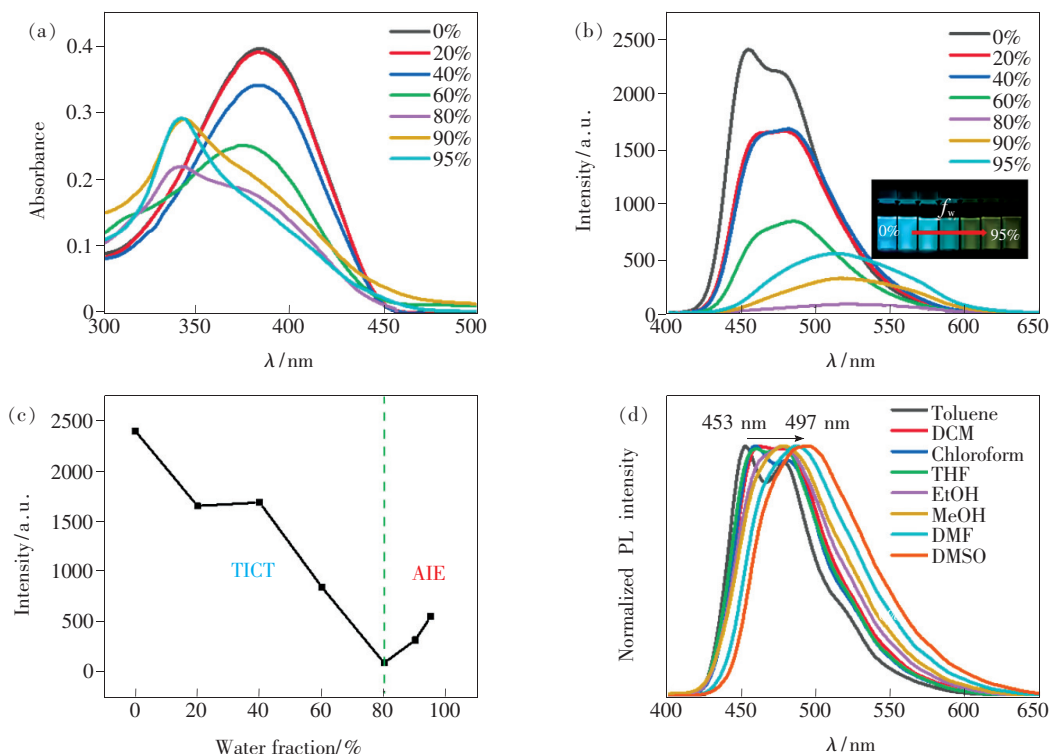


图 4 DCS-Bn 在 THF/ $H_2O$  混合溶液中的紫外-可见吸收光谱 (a) 和荧光光谱 (b) ( $c = 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\lambda_{ex} = 380$  nm), 插图: DCS-Bn 在 THF/ $H_2O$  混合溶液中的荧光图片; (c) 荧光强度与水含量的关系; (d) 在不同极性溶剂中 DCS-Bn 的荧光光谱。

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of DCS-Bn in THF/ $H_2O$  mixtures ( $c = 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\lambda_{ex} = 380$  nm). Inset: photograph of DCS-Bn in THF/ $H_2O$  mixtures under UV illumination. (c) Relationship between fluorescence intensity and water fractions. (d) Photoluminescence spectra of DCS-Bn in solvents with different polarity.

此外, 对 DCS-Bn 在 THF/ $H_2O$  混合溶液中的荧光发射行为进行了研究, 如图 4(b) 所示, 在纯 THF 溶液中, DCS-Bn 最大发射波长位于 456 nm 处, 发光效率为 19.3%。当  $f_w$  逐渐增大至 80% 时, DCS-Bn 的最大发射波长红移至 507 nm, 此时荧光强度最低 (图 4(c))。这是由于扭曲分子内电荷转移 (Twisting intramolecular charge transfer, TICT) 效应导致, 如图 4(d) 所示, DCS-Bn 由于 -CN 强的吸电子效应具有 D-A 结构, 随着溶剂的极性增大, 荧光最大发射峰发生明显的红移<sup>[13]</sup>。值得注意的是, 当  $f_w$  继续增大至 90% 时, DCS-Bn 分子发生聚集, 分子内振动受限 (Restriction of intramolecular vibrations, RIV) 导致辐射衰变途径被

打开, 荧光强度开始逐渐增加<sup>[3,10]</sup>。说明在 THF/ $H_2O$  混合溶液中, DCS-Bn 的荧光发射受 TICT 效应的影响大, 其聚集态发光性质还需要研究固体状态。

进一步研究了 DCS-Bn 固体的光物理性质, 如图 5 为 DCS-Bn 薄膜的 UV-Vis 光谱和荧光发射光谱。DCS-Bn 在固体薄膜状态时, 其最大吸收峰位于 385 nm, 而荧光最大发射波长位于 504 nm, 表现为强的绿光发射。与 DCS-Bn 在纯 THF 溶液单分子分散状态相比, 其固体晶态的荧光量子效率高达 31.8%, 具有 AIE 的性质, 同时其发光波长红移了 48 nm。因此, DCS-Bn 是一种在固体和溶液状态都具有高发光效率的荧光

材料<sup>[10,29]</sup>。

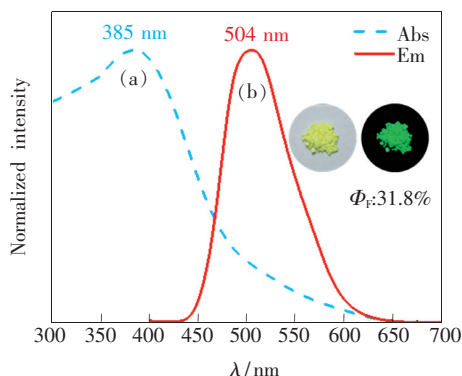


图5 DCS-Bn在薄膜状态的UV-Vis吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b)(插图:DCS-Bn固体粉末在日光灯和紫外灯下的图片及荧光量子产率)

Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum (a) and photoluminescence spectrum (b) of DCS-Bn in solid film state. Inset: photograph and fluorescent quantum yield ( $\Phi_F$ ) of DCS-Bn under sunlight and UV illumination.

### 3.3 相转变行为

基于苯氧基结构的引入将增加DCS-Bn分子的柔性,对其相转变行为产生影响。使用热失重分析仪(Thermogravimetric analysis, TGA)研究了DCS-Bn的热稳定性能,在 $N_2$ 氛围下以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

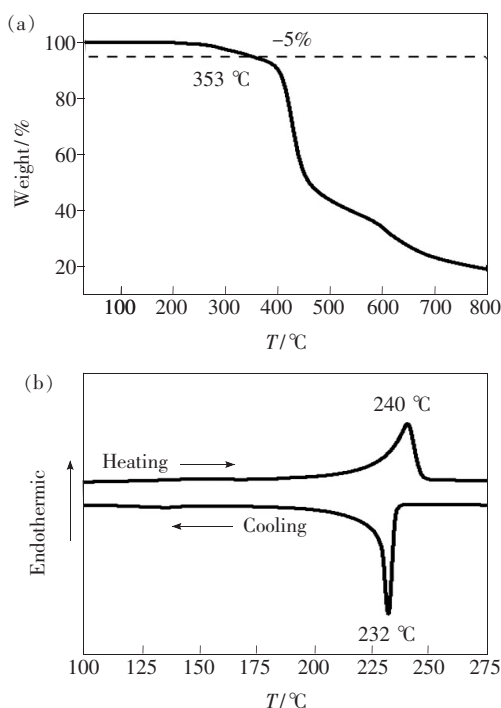


图6 在 $N_2$ 氛围下,DCS-Bn的TGA(a)和DSC(b)曲线。  
Fig. 6 TGA curve (a) and DSC traces (b) of DCS-Bn in  $N_2$  atmosphere

速率升温,记录了样品从室温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的TGA曲线。如图6(a)所示,DCS-Bn热失重5%时对应的热分解温度为 $353\text{ }^\circ\text{C}$ ,说明样品具有良好的热稳定性。采用差示扫描量热仪(Differential scanning calorimetry, DSC)研究了DCS-Bn在升降温过程的相转变行为,升降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测试温度区间为 $0\sim 275\text{ }^\circ\text{C}$ 。如图6(b)所示,DCS-Bn在升温过程的熔点位于 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 处,降温过程在 $232\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现一个尖锐的结晶峰,说明DCS-Bn具有很好的结晶性。

### 3.4 力致发光变色性能

#### 3.4.1 力致发光变色现象与解释

荧光材料的发光性能与其聚集态分子的堆积状态密切相关,细微的分子堆积方式的变化可能导致发光性能的改变<sup>[20]</sup>。如图7(a)所示,DCS-Bn在固体状态表现为较强的绿色荧光发射,经过

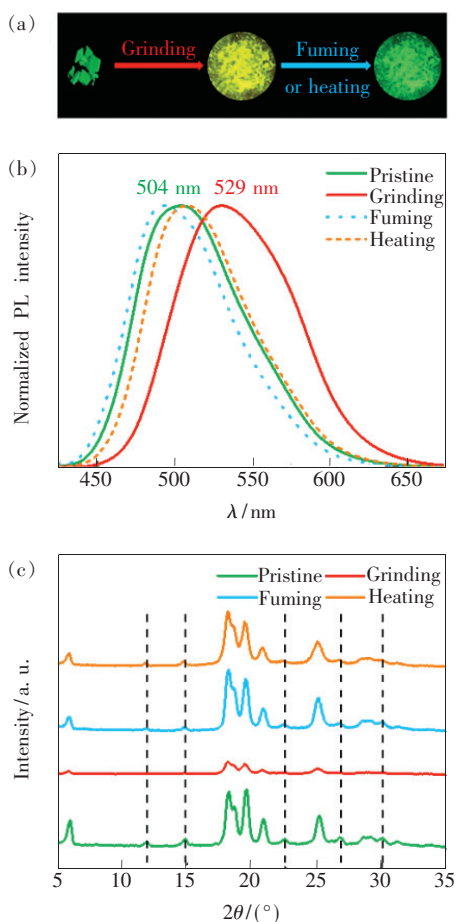


图7 DCS-Bn在不同状态下的荧光图片(a)、荧光光谱(b)和XRD图谱(c)。

Fig. 7 Fluorescence images (a), photoluminescence spectra (b) and XRD patterns (c) of DCS-Bn in different states.

机械力研磨后,其发光颜色由绿色变为黄色。并且这一现象是可逆的,当使用 THF 溶剂熏蒸 2 min,DCS-Bn 的发光颜色能恢复为绿色。进一步测试了样品研磨前后的固体荧光光谱(如图 7(b)),发现合成的样品荧光发射峰位于 504 nm 处,当经过研磨后,分子内  $\pi$ - $\pi$  作用增强<sup>[14-15]</sup>,其最大发射发光波长红移至 529 nm,发生了 25 nm 的移动。而将经过研磨处理的样品用 THF 溶剂熏蒸后,其发射波长恢复到 493 nm 处。此外,基于苄氧基的引入增加了 DCS-Bn 的柔性对于外界热刺激的响应性<sup>[17]</sup>,将研磨后的样品加热到 90 °C,也能使其荧光颜色由黄色恢复到绿色,其荧光最大发射波长移动到 507 nm 处。

为了研究 DCS-Bn 力致发光变色现象的内在机理,采用 X 射线粉末衍射仪(X-ray powder diffraction, XRD)研究其研磨前后的聚集态结构变化。如图 7(c)所示,原始未处理的样品有尖锐的衍射峰,说明 DCS-Bn 存在长程有序的晶态结构。经过研磨后,其 XRD 图谱部分尖锐的衍射峰消失,同时衍射峰的强度明显降低,表明其晶体内部的有序结构被破坏,由晶态转变为无定形态<sup>[15]</sup>。当使用 THF 熏蒸或者加热处理后,此时 XRD 图谱部分衍射峰出现,同时峰的强度明显增强,说明使用溶剂熏蒸或加热处理后,样品可由无定形态恢复到晶态的有序结构。

### 3.4.2 可重复书写荧光纸张

基于 DCS-Bn 晶态-非晶态荧光颜色的可逆改变,有望制备可重复机械力书写的荧光材料。将滤纸片浸泡在 DCS-Bn 的 THF 稀溶液中,然后取出烘干备用。图 8(左侧)为制备的荧光书写纸张,其在紫外灯下发出绿色的荧光。当使用金属药勺在纸张上面书写需要的信息,如天津大学的英文字母缩写“TJU”,其在可见光下未观察到明

显的变化;然而,使用紫外灯照射时,可以明显地看到书写的发射黄色荧光的“TJU”字样(图 8 右侧)。当进一步使用溶剂熏蒸或加热处理后,纸张上发射黄色荧光的“TJU”字样消失了,整体纸张发射绿色荧光。这种书写和擦除的过程具有很好的抗疲劳性,可以实现多次重复书写。因此,这种荧光材料在信息书写加密等方面具有潜在的应用前景。

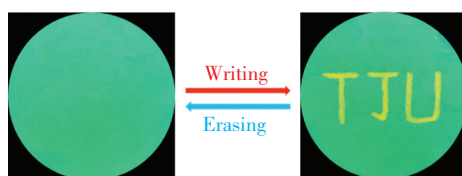


图 8 DCS-Bn 基荧光可重复书写纸张的信息书写与擦除  
Fig. 8 DCS-Bn-based fluorescent rewriting paper for information writing and erasing

## 4 结 论

综上所述,通过在 DCS 两端修饰柔性的苄氧基结构,制备了具有高发光效率的力致发光变色荧光书写材料 DCS-Bn。实验研究表明,DCS-Bn 具有 AIE 性质,在溶液和本体状态均具有很强的荧光发射,其中在聚集态固体的发光量子产率高达 31.8%。此外,由于聚集态结构“晶态-非晶态”的变化,DCS-Bn 具有力致发光变色的性能,最大发射波长发生红移长达 25 nm(绿色-黄色)的改变。通过溶剂熏蒸或加热处理后,其发光颜色又能恢复,并且该过程具有很好的抗疲劳性。因此,DCS-Bn 是一种新型可重复书写荧光材料。

本文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.20210129>.

## 参 考 文 献:

- [1] WANG Y W, LI H X, WANG D, *et al.* Inorganic-organic nanocomposites based on aggregation-induced emission luminogens [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(7):2006952.
- [2] MARTÍNEZ-ABADÍA M, GIMÉNEZ R, ROS M B. Self-assembled  $\alpha$ -cyanostilbenes for advanced functional materials [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(5):1704161-1-9.
- [3] 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)

- [ 4 ] LEMMER U, HEUN S, MAHRT R F, *et al.* Aggregate fluorescence in conjugated polymers [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 240(4):373-378.
- [ 5 ] 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)
- [ 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 ] 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.
- [ 8 ] LI J, WANG J X, LI H X, *et al.* Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(4):1144-1172.
- [ 9 ] 赵阳, 曾雨婷, 任相魁. 四苯基乙烯室温发光液体材料的制备与表征 [J]. *化学工业与工程*, 2020, 37(5):1-6.  
ZHAO Y, ZENG Y T, REN X K. Preparation and characterization of a new tetraphenylethylene derivative as room-temperature luminescent liquid material [J]. *Chem. Ind. Eng.*, 2020, 37(5):1-6. (in Chinese)
- [ 10 ] WU Y, YOU L H, YU Z Q, *et al.* Rational design of circularly polarized luminescent aggregation-induced emission luminogens (AIEgens): promoting the dissymmetry factor and emission efficiency synchronously [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2020, 2(5):505-510.
- [ 11 ] LU H B, WU S J, ZHANG C, *et al.* Photoluminescence intensity and polarization modulation of a light emitting liquid crystal via reversible isomerization of an  $\alpha$ -cyanostilbenic derivative [J]. *Dyes Pigments*, 2016, 128:289-295.
- [ 12 ] YOON S J, KIM J H, KIM K S, *et al.* Mesomorphic organization and thermochromic luminescence of dicyanodistyrylbenzene-based phasmodic molecular disks: uniaxially aligned hexagonal columnar liquid crystals at room temperature with enhanced fluorescence emission and semiconductivity [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(1):61-69.
- [ 13 ] WANG X X, DING Z Y, MA Y, *et al.* Multi-stimuli responsive supramolecular gels based on a D- $\pi$ -A structural cyanostilbene derivative with aggregation induced emission properties [J]. *Soft Matter*, 2019, 15(7):1658-1665.
- [ 14 ] KUNZELMAN J, KINAMI M, CRENSHAW B R, *et al.* Oligo(p-phenylene vinylene)s as a "new" class of piezochromic fluorophores [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(1):119-122.
- [ 15 ] KIM D Y, KOO J, LIM S I, *et al.* Solid-state light emission controlled by tuning the hierarchical superstructure of self-assembled luminogens [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(14):1707075-1-8.
- [ 16 ] SAGARA Y, KUBO K, NAKAMURA T, *et al.* Temperature-dependent mechanochromic behavior of mechanoresponsive luminescent compounds [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(3):1273-1278.
- [ 17 ] 毛文纲, 陈康, 欧阳密, 等. 基于苯乙烯腈结构的可逆力致变色化合物的合成及性能 [J]. *化学学报*, 2013, 71(4):613-618.  
MAO W G, CHEN K, OUYANG M, *et al.* Synthesis and characterization of new cyanostilbene-based compound exhibiting reversible mechanochromism [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2013, 71(4):613-618. (in Chinese)
- [ 18 ] BHAUMIK S K, PATRA Y S, BANERJEE S. High affinity heparin detection by multivalent supramolecular polymers through aggregation induced emission [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(66):9541-9544.
- [ 19 ] MU B, ZHAO Y, LI X, *et al.* Enhanced conductivity and thermochromic luminescence in hydrogen bond-stabilized columnar liquid crystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(8):9637-9645.
- [ 20 ] MAN Z W, LV Z, XU Z Z, *et al.* Highly sensitive and easily recoverable excitonic piezochromic fluorescent materials for haptic sensors and anti-counterfeiting applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(17):2000105-1-8.
- [ 21 ] HUITOREL B, BENITO Q, FARGUES A, *et al.* Mechanochromic luminescence and liquid crystallinity of molecular copper clusters [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(22):8190-8200.
- [ 22 ] HAN T, LIU L J, WANG D, *et al.* Mechanochromic fluorescent polymers enabled by AIE processes [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, 42(1):2000311-1-14.
- [ 23 ] 李爱森, 王金凤, 李振. 分子堆积——影响固态有机小分子力响应发光行为的关键因素 [J]. *发光学报*, 2021, 42(3):283-295.  
LI A S, WANG J F, LI Z. Molecular stacking——key factor in mechanical-responsive luminescent behaviors of solid organic

- small molecules [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(3):283-295. (in Chinese)
- [24] WANG C, LI Z. Molecular conformation and packing; their critical roles in the emission performance of mechanochromic fluorescence materials [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2017,1(11):2174-2194.
- [25] YANG J, CHI Z G, ZHU W H, *et al.* Aggregation-induced emission; a coming-of-age ceremony at the age of eighteen [J]. *Sci. China Chem.*, 2019,62(9):1090-1098.
- [26] ZHAO J, CHI Z H, ZHANG Y, *et al.* Recent progress in the mechanofluorochromism of cyanoethylene derivatives with aggregation-induced emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(24):6327-6353.
- [27] CHI Z G, ZHANG X Q, XU B J, *et al.* Recent advances in organic mechanofluorochromic materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012,41(10):3878-3896.
- [28] 彭邦银, 许适当, 池振国, 等. 压致变色聚集诱导发光材料 [J]. *化学进展*, 2013,25(11):1805-1820.  
PENG B Y, XU S D, CHI Z G, *et al.* Piezochromic aggregation-induced emission materials [J]. *Prog. Chem.*, 2013,25(11):1805-1820. (in Chinese)
- [29] 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.



曹祥建(1996 -),男,河南信阳人,硕士研究生,2018年于华北水利水电大学获得学士学位,主要从事刺激响应型聚集诱导发光液晶的研究。

E-mail: caoxiangjian@tju.edu.cn



余振强(1974 -),男,安徽宿松人,博士,副教授,2008年于北京大学获得博士学位,主要从事基于AIE的发光液晶、发光液晶性聚合物及圆偏振发光等有机/无机功能材料相关的研究。

E-mail: zqyu@szu.edu.cn