



双乙炔吡啶基修饰的四苯基乙烯的AIE性能和刺激响应行为

汪昭昭 (11329035)^a, 程潇^a, 孙景志^a, 唐本忠^{abc}

^a浙江大学 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027

^b华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510640

^c香港科技大学 化学系 高等研究院 香港 九龙 清水湾



Introduction

四苯基乙烯 (TPE) 的合成需经过McMurry偶联反应。该反应产物为一对顺反异构体, 通常很难对其进行进一步的分离和提纯。在本工作中我们设计并合成了一对乙炔基吡啶修饰的TPE顺反异构体, 这对异构体可以经柱色谱轻易地进行分离, 且其结构得到了单晶XRD的确认。对两种异构体的晶体进行比较, 发现其顺式异构体, 由于构象扭曲程度较低, 且分子间相互作用更为复杂, 因此发射波长更长, 并具有更高的 α_{AIE} 值。这两种异构体都具有显著的机械变色效应、负溶质变色效应以及酸响应行为。

化学结构

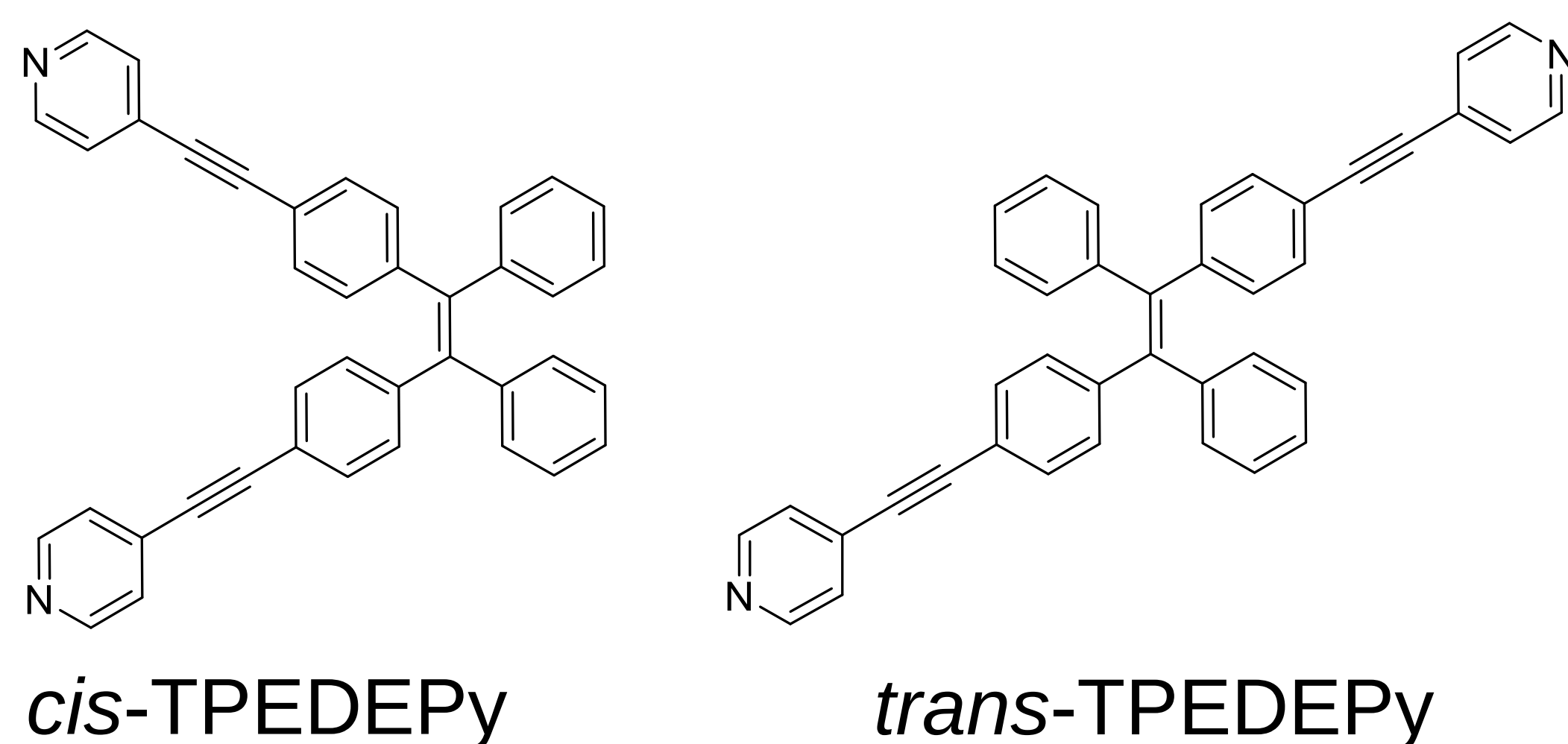
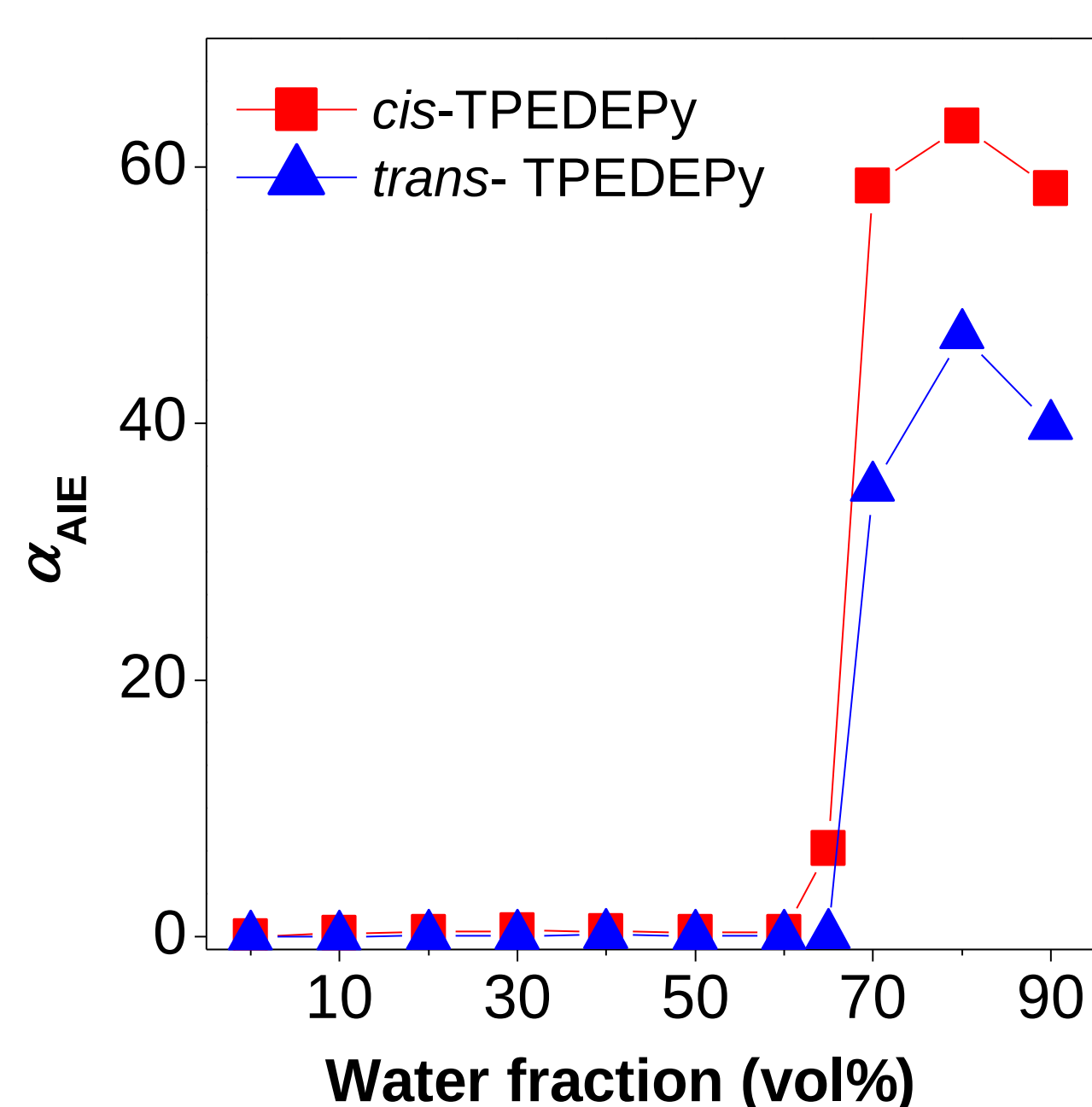


Chart 1 *cis*-TPEDEPy 和 *trans*-TPEDEPy 和结构式

AIE 性质

Fig. 1 在乙醇/水体系中, *cis*-TPEDEPy 和 *trans*-TPEDEPy 荧光强度随水含量的变化。(I₀ 和 I 分别为发光分子在乙醇溶液中和乙醇/水混合溶液中的发光强度, $\alpha_{\text{AIE}} = I/I_0$, ([M] = 10⁻⁵ M, λ_{ex} = 345 nm)



单晶结构

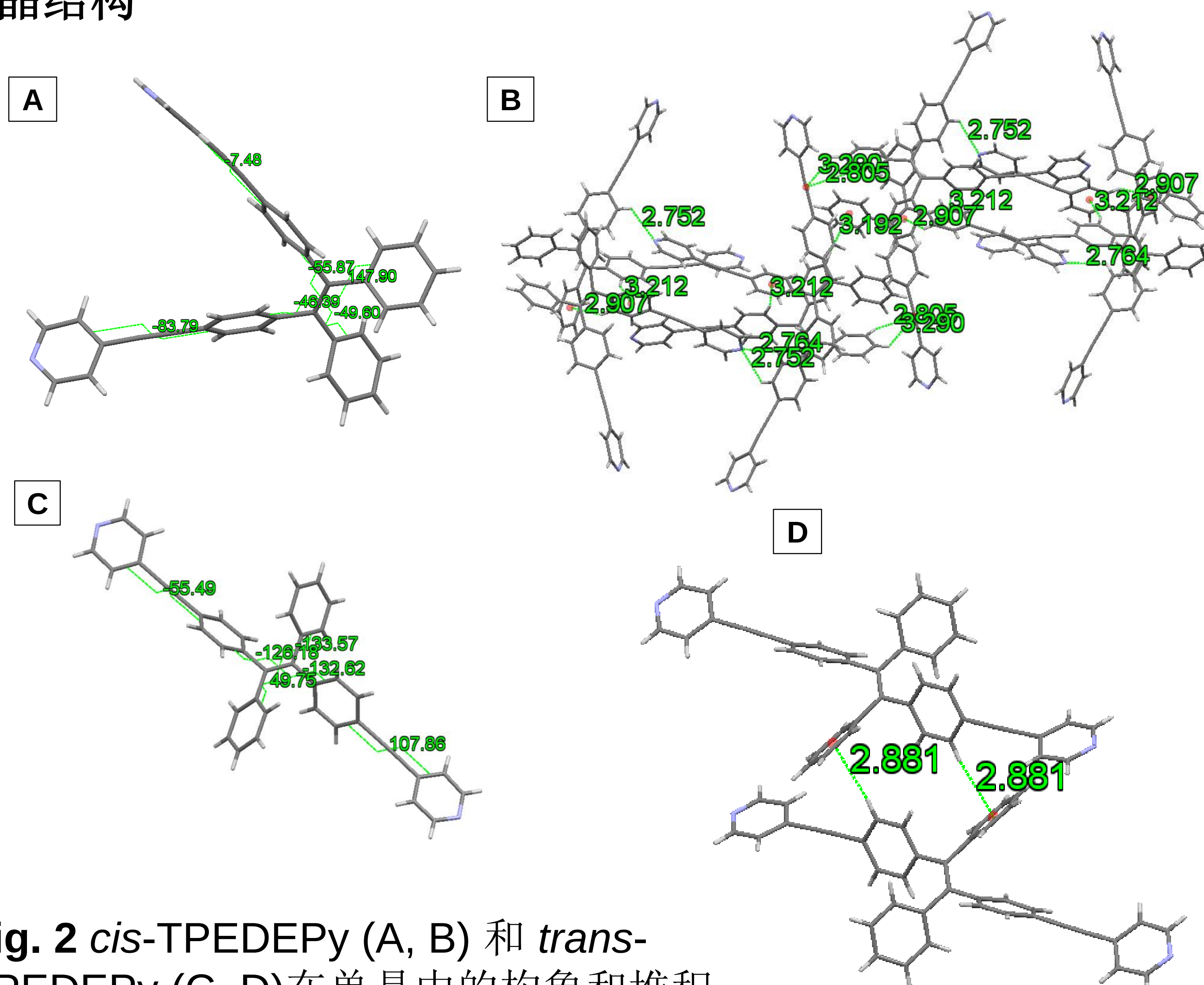


Fig. 2 *cis*-TPEDEPy (A, B) 和 *trans*-TPEDEPy (C, D) 在单晶中的构象和堆积方式。

机械变色

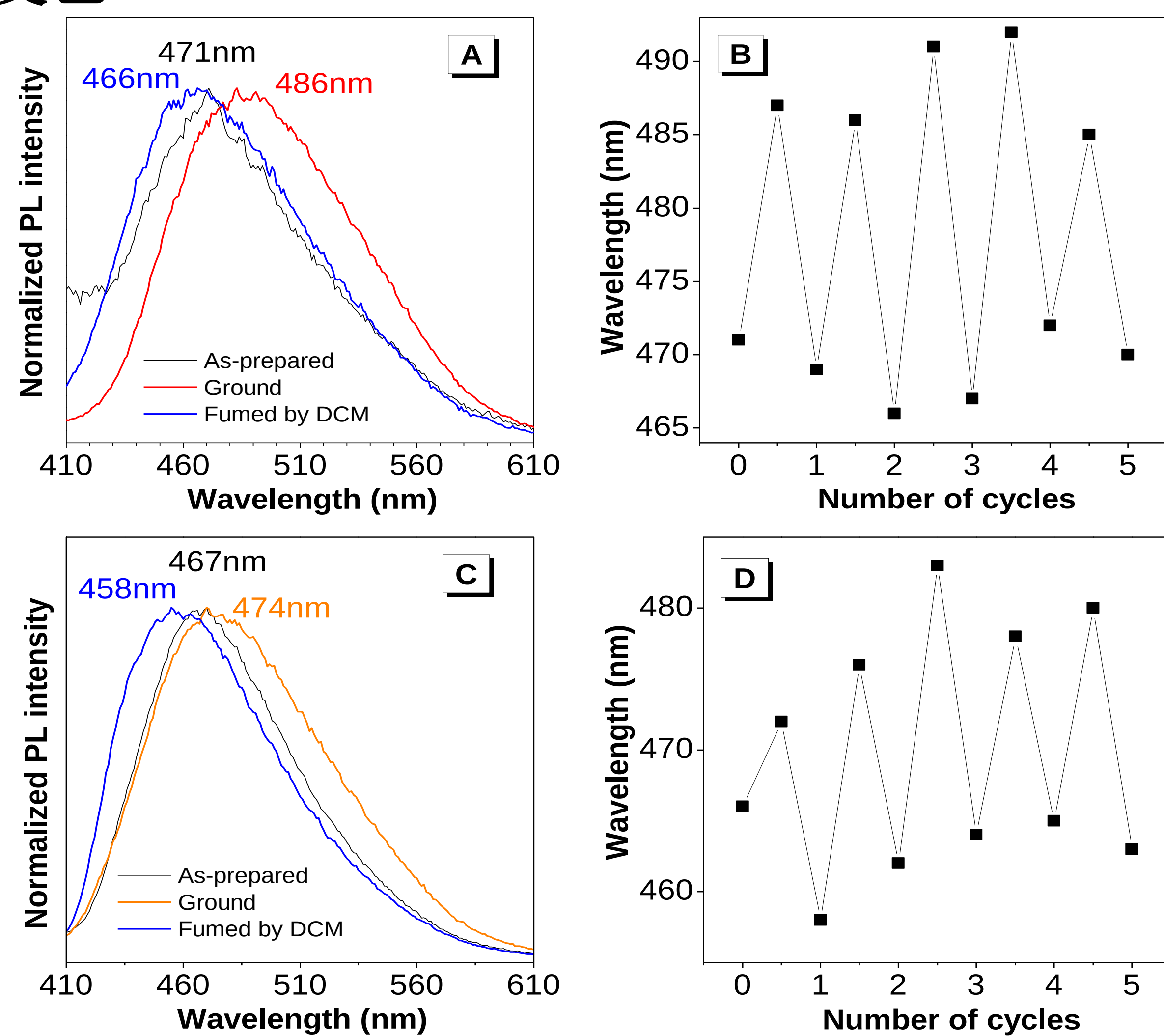
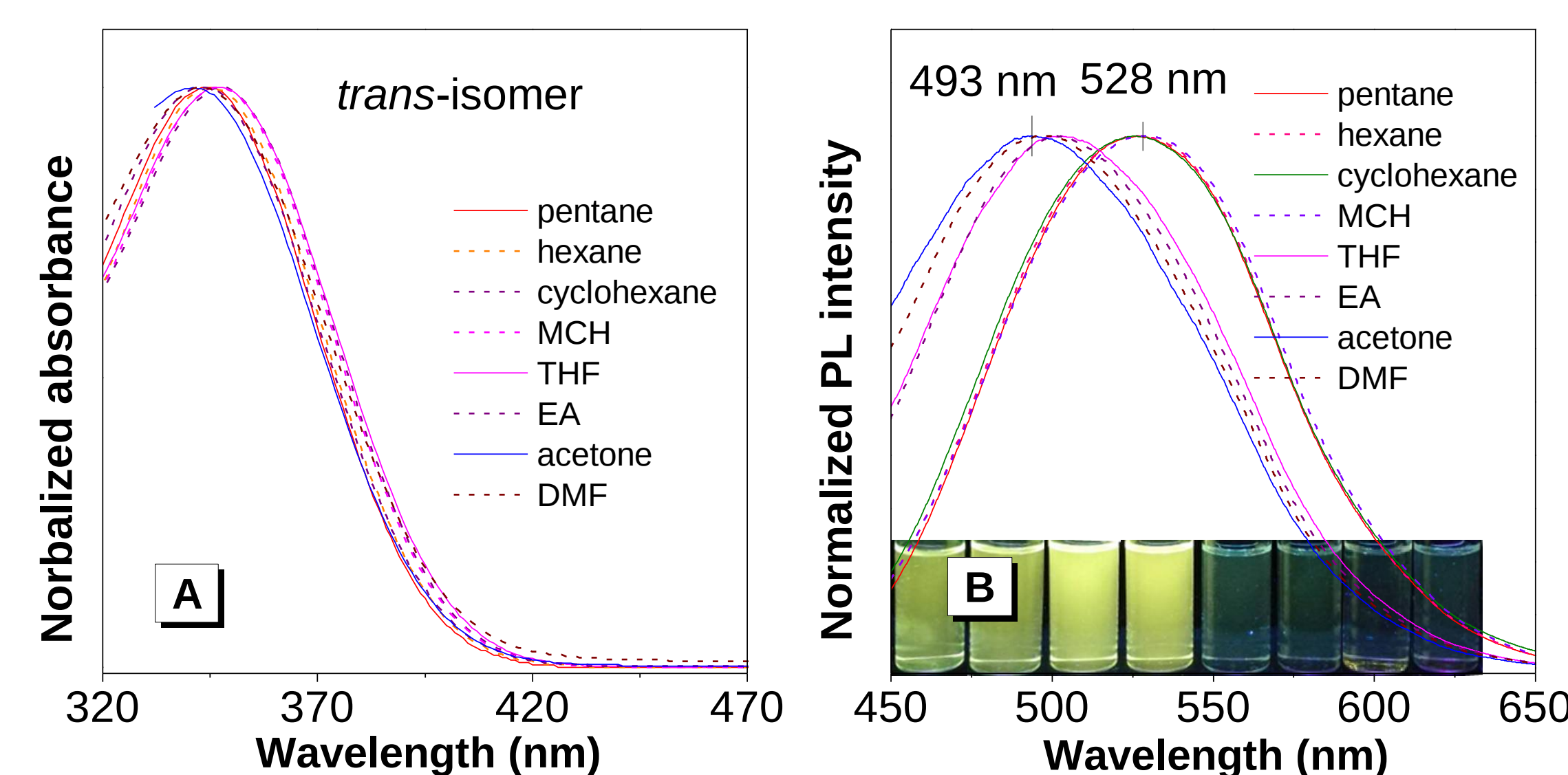


Fig. 3 *cis*-TPEDEPy (A, B) 和 *trans*-TPEDEPy (C, D) 归一化的光致发光(PL) 发射光谱及其波长在研磨-熏蒸过程中的交替变化。(λ_{ex} = 345 nm).

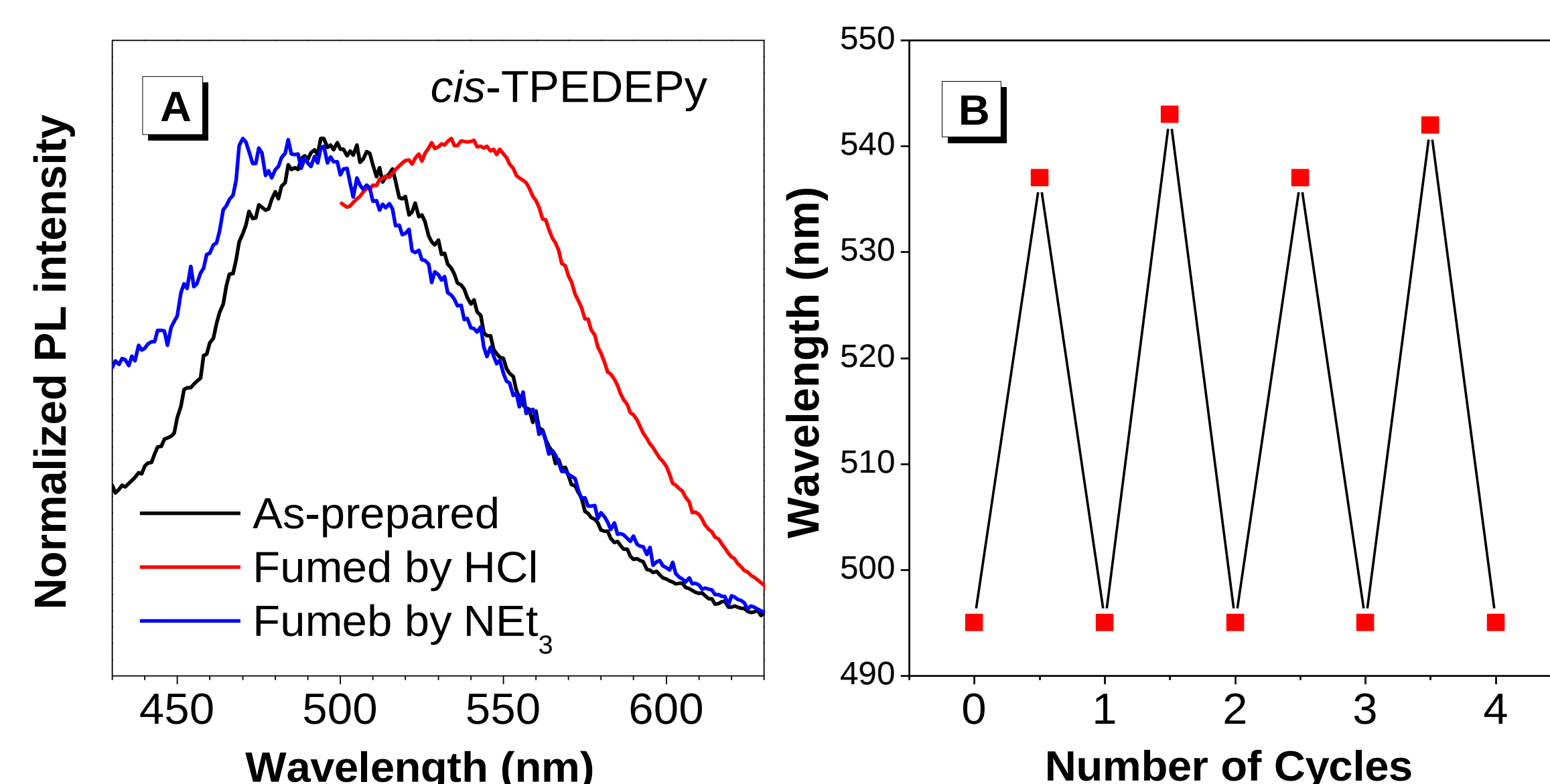
负溶质变色效应

Fig. 4 *trans*-TPEDEPy 在不同溶剂中的归一化的紫外-可见吸收光谱 (A) 以及发射光谱 (B). ([M] = 10⁻⁵ M, λ_{ex} = 345 nm)



酸碱荧光响应

Fig. 5 *trans*-TPEDEPy 在浓盐酸和三乙胺交替熏蒸过程中归一化的荧光光谱 (A) 及其波长的变化 (B) (λ_{ex} = 345 nm)



Conclusions

我们合成并分离得到了一对纯的乙炔基吡啶修饰的TPE顺反异构体, 并研究了其晶体结构, AIE性质, 及对机械力、溶剂极性和酸/碱的响应。我们的工作为进一步研究AIE材料的结构-性质关系搭建了新的平台。

Acknowledgement

本工作得到了科技部重点项目 (2013CB834704) 以及国家自然科学基金 (51573158, 51273175) 的支持。

References

- [1] J. Mei, B. Z. Tang, et al, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5429
- [2] Z. Chi, J. Xu, et al, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3878