

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.04.003



开放科学标识码
(OSID)

高量子产率吡啶噻盐可逆机械 变色荧光性质

马 骁, 李继鹏, 薛 阳, 吉学位

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以对吡啶甲醛和 2-萘乙酮为原料,设计合成了一个简单的吡啶噻盐,并研究其固态荧光及机械发光性质。通过对红外光谱、紫外可见吸收光谱、X 射线粉末衍射以及荧光光谱的研究表明,该材料呈现高达 41% 的量子产率,而且,呈现可逆的机械变色发光特性。研磨前后的 X 射线粉末衍射研究表明,该材料的机械发光与其结晶形态有关。鉴于该有机发光材料合成简单且产率高,以及具有高荧光量子产率和可逆的机械变色发光特性,将可能应用于机械压力传感。

关键词:机械发光;吡啶噻盐;量子产率;荧光

中图分类号:O 64

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)04-0019-05

Study of Reversible Mechanochromic Fluorescence Property of Pyridinium Salt with High Quantum Yield

MA Xiao, LI Jipeng, XUE Yang, JI Xuewei

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A simple pyridinium salt was synthesized from 4-Pyridinecarboxaldehyde and 2-acetonaphthone, and its solid state fluorescence and mechanical luminescence properties were studied. Based on Infrared spectra, UV-visible absorption spectra, X-ray powder diffraction and fluorescence spectra, it was found that this material exhibits high quantum yield with 41% and reversible mechanochromic luminescence. Based on powder diffraction before and after grinding, the mechanical luminescence of the pyridinium salt is related to its crystal morphology. In view of the fact that the organic luminescent material with high yield is easy to synthesize and exhibits high fluorescence quantum yield and reversible mechanochromic luminescence, it may be applied to mechanical pressure sensing.

收稿日期:2020-01-13。

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20170290);江苏省教育厅面上项目(17KJB150002);常州大学科研基金项目(ZMF17020036)。

作者简介:马骁(1983—),男,湖北石首人,博士,讲师。E-mail:maxiao@cczu.edu.cn

引用本文:马骁,李继鹏,薛阳,等.高量子产率吡啶噻盐可逆机械变色荧光性质[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(4):19-23.

Key words: mechanochromic luminescence; pyridinium salt; quantum yield; fluorescence

机械变色发光材料在研磨、压力、刮擦等外界机械作用力下,呈现发光颜色的变化,在显示、传感、生物成像及数据存储等领域,展现重要的应用前景,因而受到广泛的关注^[1-3]。

到目前为止,有大量呈现机械发光的材料被发现与研究,其中包括纯有机小分子、有机聚合物、金属有机配合物等^[4-12]。特别地,一些有趣的机械发光材料被研究报道,如田文晶等^[13]报道了能够响应多种机械刺激的机械荧光分子,池振国等^[14-15]报道了具有荧光磷光双发光的机械发光材料。经系列研究发现,机械变色发光的现象主要归因于发光材料发生了晶态的转变,即从晶态到无定形态的转变^[16]。从实际应用的角度而言,一方面,目前所报道的很大部分有机机械变色发光材料,在受到外界压力之后具有不可逆性,限制了其实际应用。另一方面,所报道的大部分机械变色材料往往需要经过复杂的设计合成,合成成本高,产率也不高,不利于实际应用。因而,发展合成上简单,具有可逆机械变色的新发光材料具有重要意义。

吡啶噻盐是一类重要的有机盐,通过调节其分子结构以及阴离子基团,可实现丰富的多色发光^[17]。由于其优异的发光特性,可广泛应用于生物成像、荧光太阳能收集器、荧光开关等^[18-19]。特别地,吡啶噻盐具有分子内电子转移及分子间的电荷转移,其单分子实现了有趣的荧光双发射的白光^[20]。然而,目前有关吡啶噻盐材料的机械变色发光性能研究仍较少报道。在此,本课题组设计合成了一个简单的吡啶噻盐发光材料 **P-PF₆**,该材料呈现量子产率高达 41% 的黄绿光,而且,也呈现有趣的可逆机械变色发光。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X 射线粉末衍射仪测定样品的粉末衍射(Bruker 公司 D8, Cu K α (0.154 18 nm)), BrukerDMX-400 型核磁共振波谱仪(溶剂为氘代 DMSO), NicoletAvatar370 型傅立叶变换红外光谱, Perkin Elmer Lambda 900 紫外可见吸收光谱, Edinburgh Model FS5 荧光光谱仪。所用化学试剂均从药品公司购买,未经进一步纯化。

1.2 实验过程

1.2.1 化合物 **2**, **6-二苯-4, 4'-联吡啶(L)**的合成

在 250 mL 圆底烧瓶中,用 40 mL 乙醇溶解 3.6 g 2-萘乙酮,再在溶液中加入 2.4 g KOH 固体,搅拌 10 min 后,溶液变为黄色,用注射器取 1 mL 对吡啶甲醛,加入到上述反应液中,溶液立即变为黑棕色。用量筒量取氨水 40 mL,加入到上述溶液中。在常温下,搅拌 2 d,有大量白色固体生成。抽滤,并用乙醇洗涤。用乙醇重结晶,获得目标产物。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 8.87 (2H, d, *J* 4.0), 8.74 (2H, s), 8.46 (2H, d, *J* 4.0), 8.12 (2H, s), 8.10~8.04 (4H, m), 8.10~8.04 (4H, m), 8.00~7.94 (2H, m), 7.78 (2H, d, *J* 4.0), 7.65~7.55 (4H, m), 7.31 (2H, s)。

1.2.2 化合物 **P-Br** 的合成

在氮气保护下,在 50 mL 的二颈圆底烧瓶中,用 15 mL CH₃CN 溶解化合物 **L**(0.15 g),再加入溴苄 0.09 g,升温至 90 °C,搅拌反应 12 h,停止反应,并冷却至室温。抽滤,并用乙腈洗涤 3 次,二氯甲烷洗涤,乙醚洗涤 3 次,自然烘干。¹H NMR(400 MHz, DMSO) δ : 9.53 (2H, d, *J* 5.0), 9.03 (4H, m), 8.73 (2H, d, *J* 5.0), 8.63 (2H, d, *J* 5.0), 8.24~8.11 (4H, m), 8.05 (2H, d, *J* 5.0), 7.76~7.58

(6H, m), 7.58~7.45 (3H, m), 5.93 (2H, s). IR (KBr, cm^{-1}): 3 112, 1 640, 1 549, 1 405, 1 155, 1 070, 1 005, 818, 756, 651。

1.2.3 化合物 P-PF₆ 的合成

氮气保护下,在 50 mL 二颈圆底烧瓶中,用 15 mL CH₃OH 溶解化合物 P-Br(0.10 g),再加入过量的 NH₄PF₆。溶液搅拌 4 h 后,抽滤,并用甲醇洗涤 3 次,乙醚洗涤 3 次,获得目标产物的微晶。遗憾的是,采用多种结晶法,未能获得可解析的单晶结构。¹H NMR(400 MHz, DMSO) δ : 9.53 (2H, d, *J* 5.0), 9.03 (4H, m), 8.73 (2H, d, *J* 5.0), 8.63 (2H, d, *J* 5.0), 8.24~8.11 (4H, m), 8.05 (2H, d, *J* 5.0), 7.76~7.58 (6H, m), 7.58~7.45 (3H, m), 5.93 (2H, s). IR (KBr, cm^{-1}): 3 127, 1 671, 1 643, 1 582, 1 542, 1 400, 1 155, 1 074, 1 005, 832, 744, 698, 617, 559。

2 结果与讨论

有机吡啶喹盐 P-PF₆ 可通过简单的三步反应合成获得,合成路线如图 1 所示。该有机化合物通过核磁谱图所证实。此外,化合物 P-PF₆ 的红外光谱在 832 nm 呈现强的吸收峰,归属于 PF₆⁻ 的特征峰,进一步证实目标化合物。由于化合物 P-Br 和 P-PF₆ 具有相同的发色基团,在溶液中呈现类似的紫外吸收光谱,如图 2 所示。其中,化合物 P-PF₆ 在 255 nm 呈现强的吸收峰,可归属于 ¹ $\pi\cdots\pi^*$ 跃迁,而且,在 370 nm 处呈现一个弱的吸收峰,可能归属于分子内的电荷转移跃迁。对化合物 P-Br 和 P-PF₆ 溶液态的荧光进行了测试,研究发现,两者在溶液中发射非常弱的红光。此外,进一步研究了化合物 P-Br 和 P-PF₆ 的固态发光。固态下的发光与溶液态的不同,其中,化合物 P-Br 发射强的绿色光,最大发射峰位于 502 nm (图 3),量子产率为 8%。有意思的是,阴离子 Br⁻ 替换为 PF₆⁻ 后,所生成的化合物 P-PF₆ 发射强的黄绿色光,最大发射峰位于 532 nm,量子产率高达 41%(图 4)。这表明,阴离子对化合物的发光颜色,以及量子产率具有重要的影响^[17]。

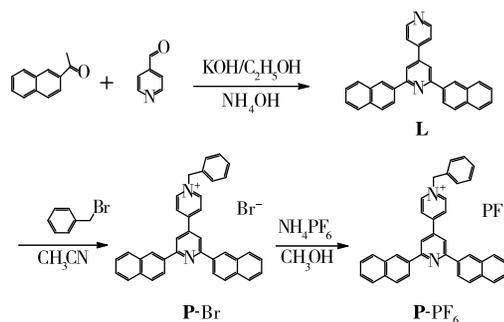


图 1 化合物 P-PF₆ 的合成路线

Fig.1 The synthetic route of compound P-PF₆

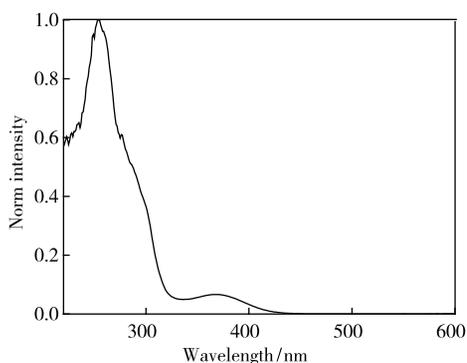


图 2 化合物 P-PF₆ 的紫外吸收光谱(溶剂为乙腈,浓度为 1.5×10^{-5} mol/L)

Fig.2 The UV-Vis absorption spectra of P-PF₆ in MeCN (1.5×10^{-5} mol/L)

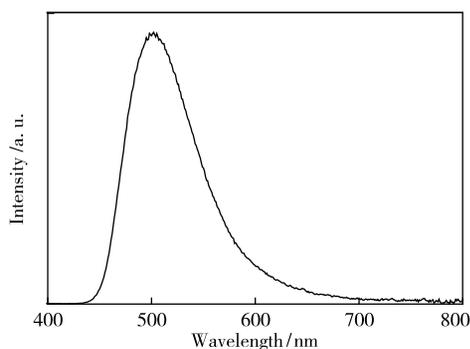


图 3 化合物 P-Br 的固体发光光谱图

Fig.3 Solid state luminescence spectra of compound P-Br

有意思的是,化合物 P-Br 未呈现机械变色发光,而化合物 P-PF₆ 呈现机械变色发光(如图 4 所示)。一般地,阴离子可能影响离子型化合物的堆积方式及分子间的作用力,从而影响其固态发光^[17]。

因而,化合物 **P-Br** 和 **P-PF₆** 不同的机械发光,主要可能归因于它们不同的阴离子致使形成了不同的分子堆积方式。具体而言,在化合物 **P-PF₆** 中,PF₆⁻ 的存在导致分子结构单元之间存在 F...H 氢键,并且,氢键作用力可能受外界环境刺激影响,从而影响其固态机械发光。当用研钵用力研磨微晶态的化合物 **P-PF₆** 约 1 min,化合物 **P-PF₆** 的发光从初始的黄绿色变为黄色(图 4)。化合物 **P-PF₆** 研磨前后,其固态荧光发射光谱显示,荧光发射的最大峰值发生了明显的位移。即发射光谱的最大发射峰从研磨前的 532 nm 位移到研磨之后的 561 nm,呈现 26 nm 的位移。为实现可逆的机械发光,在研磨后的样品中,滴加溶剂正己烷,发光颜色没有明显的变化。有趣的是,滴加一滴乙醇后,发光颜色从黄色又变为黄绿色,最大发射峰(530 nm)也恢复到接近初始态(化合物 **P-PF₆** 在正己烷中几乎不溶解,而在乙醇中具有微弱的溶解度。研磨后,滴加的乙醇能够微溶解化合物 **P-PF₆**,从而可能促使研磨后的分子间作用力得到释放,使化合物从无定型态恢复到晶态,见后文)。由此可推断,化合物 **P-PF₆** 具有可逆的机械刺激响应的发光特性。基于此,化合物 **P-PF₆** 将可能应用于机械压力传感。

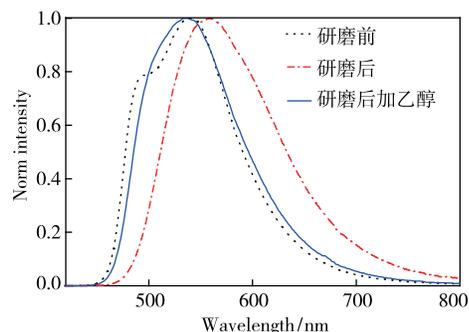
为进一步探索化合物 **P-PF₆** 机械发光变色的内在原因,对研磨前后的样品进行了粉末衍射测试,化合物 **P-PF₆** 的粉末衍射图如图 5 所示。研究发现,研磨前化合物 **P-PF₆** 呈现晶态,然而,在用力研磨后,化合物 **P-PF₆** 从晶态转变为无定型态。有意思的是,在研磨后的化合物 **P-PF₆** 中,滴加一滴乙醇后,化合物 **P-PF₆** 从无定型态又转变为晶态。由此可推断,有机化合物 **P-PF₆** 的机械发光与其结晶形态有关。而且,当大力研磨后,分子间堆积变得更为紧密,增强了分子间的相互作用力,由此发射光谱发生红移^[13]。

3 结 论

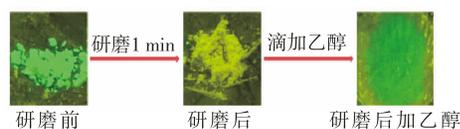
本研究设计合成了一个简单的量子产率高达 41% 的吡啶噻盐化合物 **P-PF₆**。基于荧光性能研究表明,阴离子对这类吡啶噻盐化合物的发光颜色,以及量子产率具有重要的影响。更有趣的是,化合物 **P-PF₆** 呈现可逆的机械变色发光特性。基于 X 射线粉末衍射研究表明,该材料的机械发光与其结晶形态有关。特别地,该简单有机吡啶噻盐发光材料将可能应用于机械压力传感。

参考文献:

- [1]XIE Y J, LI Z. Triboluminescence: recalling interest and new aspects[J]. Chem, 2018, 4(5):943-971.
 [2]CHI Z G, ZHANG X Q, XU B J, et al. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials[J]. Chem Soc



(a) 化合物 **P-PF₆** 研磨前后的发光光谱图



(b) 化合物 **P-PF₆** 研磨前后的发光照片

图 4 化合物 **P-PF₆** 的发光光谱图及发光照片

Fig.4 Luminescence spectra and luminescence photographs of compound **P-PF₆**.

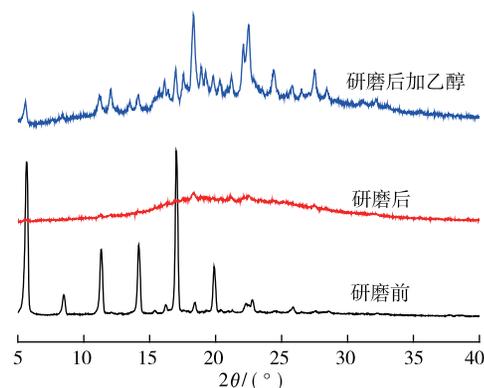


图 5 化合物 **P-PF₆** 的粉末衍射图

Fig.5 Powder diffraction pattern of compound **P-PF₆**.

- Rev, 2012, 41(10):3878-3896.
- [3]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.
- [4]YAGAI S, OKAMURA S, NAKANO Y, et al. Design amphiphilic dipolar pi-systems for stimuli-responsive luminescent materials using metastable states[J]. Nat Commun, 2014, 5:4013.
- [5]NAGURA K, SAITO S, YUSA H, et al. Distinct responses to mechanical grinding and hydrostatic pressure in luminescent chromism of tetrathiazolylthiophene[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(28):10322-10325.
- [6]ZHANG Y J, CHEN C, TAN B, et al. A dual-stimuli responsive small molecule organic material with tunable multi-state response showing turn-on luminescence and photocoloration[J]. Chem Commun, 2016, 52(13):2835-2838.
- [7]BAI L Y, BOSE P, GAO Q, et al. Halogen-assisted piezochromic supramolecular assemblies for versatile haptic memory[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(1):436-441.
- [8]ZHAO W J, HE Z K, PENG Q, et al. Highly sensitive switching of solid-state luminescence by controlling intersystem crossing[J]. Nat Commun, 2018, 9:3044.
- [9]CHEN Y L, SPIERING A J H, KARTHIKEYAN S, et al. Mechanically induced chemiluminescence from polymers incorporating a 1,2-dioxetane unit in the main chain[J]. Nat Chem, 2012, 4(7):559-562.
- [10]HERBERT K M, SCHRETTL S, ROWAN S J, et al. 50th anniversary perspective: solid-state multistimuli, multi-responsive polymeric materials[J]. Macromolecules, 2017, 50(22):8845-8870.
- [11]CONESA-EGEA J, NOGAL N, MARTINEZ J I, et al. Smart composite films of nanometric thickness based on copper-iodine coordination polymers. toward sensors[J]. Chem Sci, 2018, 9(41):8000-8010.
- [12]ZHAO S S, CHEN L, WANG L, et al. Two tetraphenylethene-containing coordination polymers for reversible mechanochromism[J]. Chem Commun, 2017, 53(52):7048-7051.
- [13]DONG Y J, XU B, ZHANG J B, et al. Piezochromic luminescence based on the molecular aggregation of 9,10-bis((E)-2-(pyrid-2-yl)vinyl)anthracene[J]. Angew Chem Int Edit, 2012, 51(43):10782-10785.
- [14]MAO Z, YANG Z Y, MU Y X, et al. Linearly tunable emission colors obtained from a fluorescent-phosphorescent dual-emission compound by mechanical stimuli[J]. Angew Chem Int Edit, 2015, 54(21):6270-6273.
- [15]XU B J, WU H Z, CHEN J R, et al. White-light emission from a single heavy atom-free molecule with room temperature phosphorescence, mechanochromism and thermochromism[J]. Chem Sci, 2017, 8(3):1909-1914.
- [16]WILBRAHAM L, LOUIS M, ALBERGA D, et al. Revealing the origins of mechanically induced fluorescence changes in organic molecular crystals[J]. Adv Mater, 2018, 30(28):1800817.
- [17]ZHANG G B, ZHANG X J, KONG L, et al. Anion-controlled dimer distance induced unique solid-state fluorescence of cyano substituted styrene pyridinium[J]. Sci Rep, 2016, 6:37609.
- [18]YU C Y Y, XU H, JI S L, et al. Mitochondrion-anchoring photosensitizer with aggregation-induced emission characteristics synergistically boosts the radiosensitivity of cancer cells to ionizing radiation[J]. Adv Mater, 2017, 29(15):1606167.
- [19]XU J J, ZHANG B L, JANSEN M, et al. Highly fluorescent pyridinium betaines for light harvesting[J]. Angew Chem Int Edit, 2017, 56(44):13882-13886.
- [20]JIN X H, CHEN C, REN C X, et al. Bright white-light emission from a novel donor-acceptor organic molecule in the solid state via intermolecular charge transfer[J]. Chem Commun, 2014, 50(100):15878-15881.

(责任编辑:李艳)