

具有聚集诱导发光性能的四苯乙烯酰胺衍生物的合成与性能研究*

罗 妙¹, 池振国²

(1. 湛江师范学院基础教育学院, 广东 湛江 524037;
2. 中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部
重点实验室//光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 文章将四苯乙烯基与己氧基苯通过酰胺键连接起来, 合成了四苯乙烯酰胺衍生物。主要利用紫外-可见吸收光谱仪、荧光光谱仪、热重分析仪、示差扫描量热仪、扫描电镜、热台偏光显微镜等表征手段对该衍生物的光物理性能、热性能、聚集诱导发光性能和自组装行为进行了研究。研究表明, 所合成的化合物在紫外光激发下发射强烈的蓝色荧光; 其热失重温度达到 359 °C, 显示出较高的热稳定性; 化合物样品在熔融和冷却过程中均能观察到明显的液晶织构, 说明其具有明显的液晶性; 化合物分子在不同的溶剂组成中可自组装形成棒状或球状形貌不同的聚集体结构。

关键词: 四苯乙烯酰胺衍生物; 聚集诱导发光; 液晶性; 自组装

中图分类号: O632 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2015) 01-0074-05

Synthesis and Properties of Tetraphenylethylene Derivatives with Aggregation-induced Emission and Different Self-assembly

LUO Miao¹, CHI Zhenguo²

(1. College of Basic Education, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524037, China;
2. PCFM and DSAPM Lab// FCM Institute State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies//
The School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: As one class of the most important aggregation-induced emission materials, tetraphenylethylene derivatives have been widely used in organic light-emitting diodes and sensors with excellent photophysical and sensing properties. Tetraphenylethylene and 4-hexyloxybenzoic acid were combined together to synthesize a new compound with aggregation-induced emission (AIE) effect and self-assembly properties. In this work, the thermal, photophysical and self-assembly properties were mainly characterized by UV-vis absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, thermal gravimetric analysis, differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy (POM), and scanning electron microscopy. The results showed that the compound emitted strong fluorescence, possessed high thermal stability, exhibited thermotropic liquid crystalline phase and formed different self-assembly structures.

Key words: tetraphenylethylene; aggregation-induced emission; liquid crystalline phase; thermal stability; self-assembly

* 收稿日期: 2014-04-12

基金项目: 国家“973”科技计划资助项目 (2011CB606106-6); 国家自然科学基金资助项目 (51473185); 广东省科技计划资助项目 (2007A010500001-2)

作者简介: 罗妙 (1986年生), 女; 研究方向: 有机功能材料; 通讯作者: 池振国; E-mail: chizhg@mail.sysu.edu.cn

与一般发光化合物不同, 聚集诱导发光 (AIE) 化合物具有独特的聚集发光性能, 即表现出越聚集发光越强的反浓度猝灭效应; 另外, 它还具备一些对外界刺激产生响应的性能, 譬如对温度、压力、溶剂、生物分子、爆炸物分子等外界刺激产生响应。因此, 这类材料在有机发光二极管 (OLED)、化学传感器、信息存储和安全防伪等领域具有重要的潜在应用^[1-2]。

四苯乙烯由于具有非平面的螺旋桨形结构, 是目前用于构建 AIE 化合物分子的重要结构基元之一。四苯乙烯衍生物往往具有明显的聚集诱导发光性质, 已经被广泛应用于制备 OLED 发光层, 细胞成像荧光探针和压致发光变色材料等^[3-6]。

近年来, 具有分子自组装性能的 AIE 分子越来越引起科研工作者的兴趣。AIE 分子在一定的条件下可以形成不同的超分子结构, 例如, 纤维、液晶、凝胶、纳米结构等^[7-12]。

2006 年, Schreivogel 等^[7]合成了一类新型的具有液晶性能的四苯乙烯四取代酯、酰胺和醚衍生物。2010 年, Zheng 等^[8]报道了苯基丙烯腈 (另一种合成 AIE 分子的结构基元) 与酒石酸通过酰胺键连接的分子能自组装形成纳米纤维或纳米球, 两种结构均具有 AIE 性能。

但是, 蝌蚪形的单取代四苯乙烯酰胺衍生物还未见有报道。从分子结构上看, 这种结构特征是非常有利于分子的自组装。因此, 本文以四苯乙烯为 AIE 结构基元, 通过引入己氧基长链和酰胺键, 希望能合成出具有自组装性能的 AIE 化合物分子。

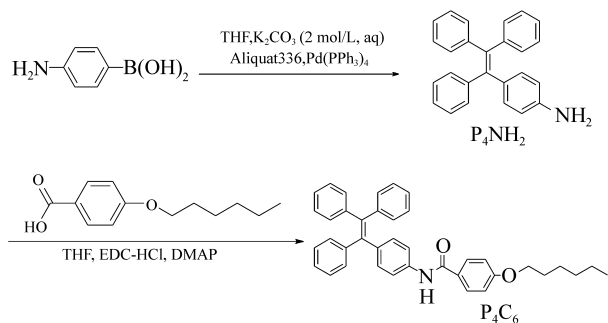


图 1 四苯乙烯酰胺衍生物 P_4C_6 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of the P_4C_6 derivative

1 实验部分

1.1 试剂与表征

四氢呋喃、乙醇、正己烷、无水碳酸钾、二氯甲烷购自广州化学试剂厂, 为分析纯试剂; 2-溴-

1, 1, 2-三苯乙炔 ($w > 98\%$)、对氨基苯硼酸 ($w > 97\%$)、甲基三辛基氯化铵 (Aliquat 336, $w > 97\%$)、四 (三苯基) 膦钯 ($w > 92\%$) 购自 Alfa Aesar 公司; 1-乙基- (3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (EDC-HCl) ($w > 98\%$)、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) ($w > 99\%$)、4-己氧基苯甲酸 ($w > 98\%$) 购自阿拉丁试剂公司; 柱色谱硅胶 (100 ~ 200 目) 购自青岛海洋化工厂。

核磁共振氢谱 (1H NMR) 在 Mercury-Plus 300 核磁共振波谱仪 (美国 VARIAN) 上测定, 以氘代氯仿 ($CDCl_3$) 做溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标; 质谱 (MS) 利用 MAT95XP 质谱仪 (美国 Thermo 公司, EI 源) 进行测定; 利用 U-3900 紫外-可见分光光度计 (日本, Hitachi 公司) 测定产物的紫外-可见吸收谱; 荧光发射光谱在 RF-5301pc 荧光分光光度计 (日本, Shimadzu 公司) 上进行测定, 测试荧光发射光谱时, 激发光波长为 350 nm, 激发狭缝为 1.5 nm, 发射狭缝为 3 nm; 热重分析 (TGA) 在 TGA-50H 热重分析仪 (日本, Shimadzu 公司) 上进行测定, 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛; 示差扫描量热法 (DSC) 的测定在 DSC 204F1 示差扫描量热仪 (德国, Netzsch 公司) 上进行, 升温 and 降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $300\text{ }^\circ\text{C}$, 氮气气氛; 样品加热过程中的织构变化情况的观察在 Linkam THMS G600 热台偏光显微镜 (德国 Leitz 公司) 上进行, 样品配成溶液用滴管滴一滴在圆形盖玻片上, 等溶剂挥发完后盖上另一盖玻片, 放在热台上在氮气气氛中进行升温 and 降温观察, 并拍摄照片。

1.2 中间体 P_4NH_2 的合成^[13]

2-溴-1, 1, 2-三苯乙炔 3.35 g (10 mmol) 和对氨基苯硼酸 2.06 g (12 mmol) 溶于 50 mL 四氢呋喃中, 加入 2 mol/L K_2CO_3 水溶液 18 mL, 3 滴 Aliquat336, 搅拌并通氩气 30 min 后, 加入 0.01 g $Pd(PPh_3)_4$, 加热回流到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 18 h。以硅胶柱层析法进行提纯, 洗脱剂为体积比 1:2 的二氯甲烷和正己烷的混合溶剂。得到浅黄色固体粉末 3.39 g, 产率 97.5%。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.41 ~ 6.46 (d, 2H), 6.76 ~ 6.83 (d, 2H), 6.94 ~ 7.18 (m, 17H); MS (EI): 计算值为 347 ($C_{26}H_{21}N$), 实验值为 347。

1.3 终产物 P_4C_6 的合成

取 0.3 g P_4NH_2 (0.86 mmol) 于 250 mL 的圆底烧瓶中, 加入 0.66 g 4-己氧基苯甲酸 (3

mmol), 50 mL 四氢呋喃, 0.01 g DMAP, 0.01 g EDC-HCl, 在室温下搅拌反应 2 d。用旋转蒸发器减压旋蒸除去大部分溶剂后, 加入 200 mL 的工业酒精沉淀, 抽滤, 放入真空烘箱中干燥, 得到白色粉末 0.42 g, 产率 89.3%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.92 (t, 3H), 1.31 ~ 1.39 (m, 4H), 1.44 ~ 1.51 (m, 2H), 1.75 ~ 1.85 (m, 2H), 3.97 ~ 4.03 (t, 2H), 6.90 ~ 6.96 (d, 2H), 7.01 ~ 7.12 (m, 17H), 7.35 ~ 7.39 (d, 2H) 7.60 ~ 7.64 (s, 1H), 7.74 ~ 7.79 (d, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 166.5, 162.2, 143.9, 141.0, 140.5, 139.9, 136.6, 132.2, 131.5, 128.9, 127.9, 127.8, 127.1, 126.6, 119.3, 114.7, 68.6, 31.9, 29.5, 26.0, 23.0, 14.4; MS (EI) 计算值为 551 (C₃₉H₃₇NO₂), 实验值为 551。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

从热重分析结果可以看到 (图 2), 化合物 P₄C₆ 具有较高的热分解温度, 失重 5% 的温度是 359 °C, 这对高温真空蒸镀器件制备来说是非常有利的。图 3 是化合物样品的第一次升温、第一次降温及第二次升温的 DSC 曲线。可以看到, 化合物的第一次升温曲线上分别在 141, 214 和 222 °C 出现 3 个吸热峰, 呈现出多重熔融转变。而在第一次降温和第二次升温曲线只分别出现一个放热峰 (150 °C) 和一个吸热峰 (219 °C)。

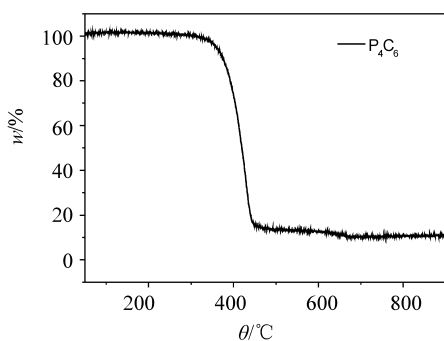


图 2 化合物 P₄C₆ 的热重分析曲线

Fig. 2 TGA curve of the P₄C₆ derivative

2.2 液晶性能

在第一次升温 DSC 曲线上化合物样品表现出多重熔融转变, 为此, 通过热台偏光显微镜 (POM) 观察了化合物样品的聚集态变化情况。对应第一次 DSC 升温曲线上的第一个吸热峰

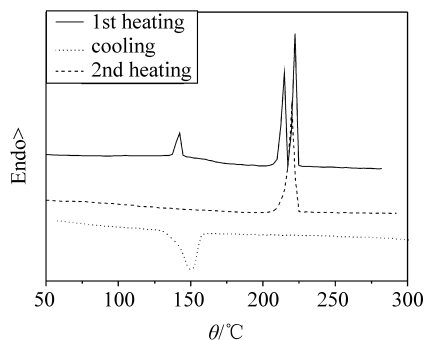


图 3 化合物 P₄C₆ 升温和降温 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves for P₄C₆ derivative at scan rate 10 °C/min

(141 °C) 之前, 化合物处于结晶固态; 当温度超过 222 °C 时, 化合物样品变成了各向同性熔体, 偏光显微镜视场中不能观察到任何双折射, 视场一片黑暗。在第一个吸热峰和第三个吸热峰之间, 化合物样品处于流动状态, 在流动的熔体中明显看到双折射现象, 说明该熔体具有一定有序性, 表现出各向异性才能观察到双折射现象, 这说明该化合物具有热致液晶性。因此, 第一个吸热峰归属于样品的结晶固态向液晶态转变, 第三个吸热峰则属于从液晶态向各向同性熔体的转变, 即液晶清亮点转变 (T_i)。由于液晶态是一个介稳状态, 可能会出现许多的中间相态, 因此第二个吸热转变可能对应于液晶态的某种中间相。从各向同性的熔体降温到 140 °C 附近, 样品出现呈辐射生长彩色织构, 这可能是样品进入了液晶玻璃态, 也就是液晶态被冻结, 因此出现漂亮的彩色织构 (图 4)。

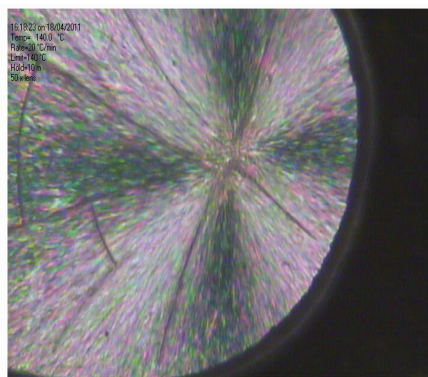


图 4 化合物 P₄C₆ 从各向同性熔体降温至 140 °C 时偏光显微镜照片

Fig. 4 POM photo of P₄C₆ derivative cooling to 140 °C from isotropic melt

2.3 聚集诱导发光 (AIE) 性能

向样品的良溶剂溶液中添加不良溶剂使之析出

纳米聚集体, 检测在此过程中的荧光发射光谱和紫外-可见吸收光谱的变化情况是目前文献中用得最多也是最直接的研究化合物样品是否具有 AIE 性能的方法。本实验中用四氢呋喃 (THF) /H₂O 混合溶剂析出纳米颗粒的方法研究了化合物的 AIE 性能。因为 THF 是该化合物样品的良溶剂, 而水是其不良溶剂。在超声波振荡下往样品的 THF 溶液中缓慢滴加水, 含水量的增加导致溶质分子的聚集。溶质分子从单分散到聚集的转变会导致吸收光谱和发射光谱的改变。图 5 为化合物 P₄C₆ 在 THF/H₂O 混合溶剂中的荧光发射光谱, 化合物浓度为 1.0 × 10⁻⁴ mol/L。可以看出, P₄C₆ 的荧光强度在纯 THF 溶剂或者水含量 φ(H₂O) 低于 60% 的混合溶剂中都很小, 当水含量超过 60% 时则明显增强。水含量为 90% 时体系的荧光强度是在纯 THF 溶剂体系中的荧光强度的 130 倍, 表明 P₄C₆ 具有明显的 AIE 性能。从化合物 P₄C₆ 在不同水含量时的紫外-可见吸收光谱 (图 6) 中可以看到, 当荧光开始发生明显增强时, 紫外-吸收光谱同时出现末端拖尾现象, 这是由于体系中产生固体纳米颗粒引起的散射效应造成的, 进一步证明了上述荧光发射强度的增强, 是由于化合物分子聚集成纳米颗粒造成的。以上研究结果表明, 化合物 P₄C₆ 不仅具有强烈的固体发射荧光性能, 同时具有液晶性, 因此把 AIE 发光性和液晶性相结合, 可望用于制备直接发射偏振光的发光器件^[14]。

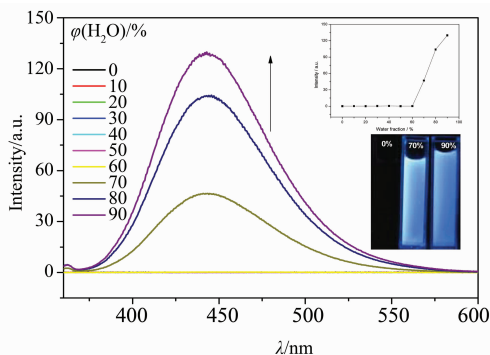


图 5 化合物 P₄C₆ 在 THF/H₂O 混合溶剂中 (1 × 10⁻⁴ mol/L) 的荧光发射光谱, 插图为荧光发射峰强度变化 (上) 和在 365 nm 紫外光下水含量分别为 0%、70%、90% 混合体系的荧光照片 (下)

Fig. 5 PL spectra of the P₄C₆ derivative in THF/H₂O (c = 1 × 10⁻⁴ mol/L) (Inset: PL intensity of the THF solution with varied water fractions and emission images taken under 365 nm UV illumination)

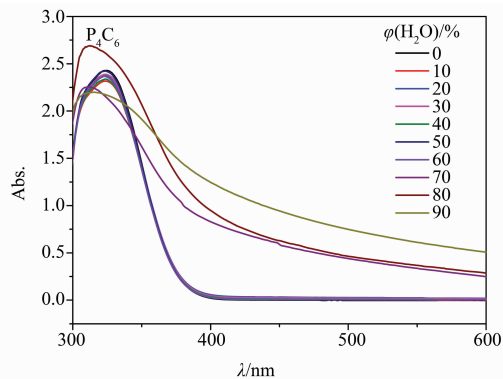


图 6 化合物 P₄C₆ 在 THF/H₂O 混合溶剂中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of the P₄C₆ derivative in THF/H₂O

2.4 扫描电镜观察

为了进一步观察化合物在 THF/H₂O 混合溶剂体系中形成的聚集体, 将配好的溶液滴在石英片上进行扫描电镜观察。从图 7 可以看到样品形成长条棒状纳米聚集体, 直径为 250 nm 左右, 且随着水含量的增多, 化合物在混合溶剂中更加容易析出。由于产生的晶核增加, 得到的固体颗粒的粒径和长度变小, 慢慢从棒状转变成球状。

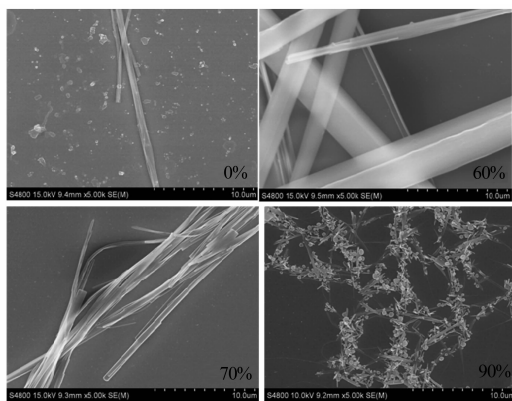


图 7 化合物 P₄C₆ 在不同浓度的 THF/H₂O 混合溶剂中的扫描电镜的照片 (图中数据为 φ(H₂O))

Fig. 7 Scanning electron microscopy images of the P₄C₆ derivative in THF/H₂O with varied water contents

3 结 论

本实验将四苯乙烯基与己氧基苯通过酰胺键连接起来, 合成了四苯乙烯酰胺衍生物, 合成方法简单, 并对化合物进行了结构的表征和性能的初步研究。热性能研究表明, 所合成的分子具有较高的热稳定性; 在升温过程中利用热台偏光显微镜能观察

到明显的液晶织构。在四氢呋喃/水混合溶剂体系中, 利用荧光发射光谱证明了所合成的化合物具有明显的聚集诱导发光性能。化合物样品在四氢呋喃/水混合体系中能形成纳米棒聚集集体。

参考文献:

- [1] TANG B Z, QIN A J. Aggregation-induced emission: Applications[M]. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2013.
- [2] HONG Y N, LAM J W Y, TANG B Z. Aggregation-induced emission[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 5361 - 5388.
- [3] ZHANG X Q, CHI Z G, XU B J, et al. Synthesis of blue light emitting bis(triphenylethylene) derivatives: a case of aggregation-induced emission enhancement[J]. Dyes and Pigments, 2011, 89: 56 - 62.
- [4] ZHANG X Q, CHI Z G, LI H Y, et al. Synthesis and properties of novel aggregation-induced emission compounds with combined tetraphenylethylene and dicarbazolyl triphenylethylene moieties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 1788 - 1796.
- [5] LI X F, ZHANG X Q, CHI Z G, et al. Simple fluorescent probe derived from tetraphenylethylene and benzoquinone for instantaneous biothiols detection[J]. Analytical Methods, 2012, 4: 3338 - 3343.
- [6] CHI Z G, ZHANG X Q, XU B J, et al. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41: 3878 - 3896.
- [7] SCHREIVOGEL A, MAURER J, WINTER R, et al. Synthesis and electrochemical properties of tetrasubstituted tetraphenylethenes[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2006(15): 3395 - 3404.
- [8] LI D M, ZHENG Y S. Single-hole hollow nanospheres from enantioselective self-assembly of chiral AIE carboxylic acid and amine[J]. Journal of Organic Chemistry, 2011, 76: 1100 - 1108.
- [9] TANG Y, ZHOU L P, LI J X, et al. Giant nanotubes loaded with artificial peroxidase centers: self-assembly of supramolecular amphiphiles as a tool to functionalize nanotubes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49: 3920 - 3924.
- [10] WAN J H, MAO L Y, LI Y B, et al. Self-assembly of novel fluorescent silole derivatives into different supramolecular aggregates: fibre, liquid crystal and monolayer[J]. Soft Matter, 2010, 6: 3195 - 3201.
- [11] TONG X, ZHAO Y, AN B K, et al. Fluorescent liquid-crystal gels with electrically switchable photoluminescence[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16: 1799 - 1804.
- [12] SCHULTZ A, DIELE S, LASCHAT S, et al. Novel columnar tetraphenylethenes via McMurry coupling[J]. Advanced Functional Materials, 2001, 11: 441 - 446.
- [13] LUO M, ZHOU X, CHI Z G, et al. Synthesis and properties of gelators derived from tetraphenylethylene and gallic acid with aggregation-induced emission[J]. Journal of Molecular and Engineering Materials, 2013, 1: 1340007(1) - 1340007(20).
- [14] 张锡奇, 杨志涌, 陈美娜, 等. 含 *N*-己基吩噻嗪和 *N*-己基咪唑基团的联苯乙烯类有机发光材料的合成及其性能研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2009, 48(6): 58 - 62.
- [4] 李秦, 海洋, 师会勤. 平菇与香菇挥发性香气成分的 GC/MS 分析比较[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(2): 87 - 89.
- [5] 郑建仙. 福建香菇风味物质的分离与鉴定[J]. 中国食用菌, 1995, 14(6): 3 - 6.
- [6] 吕作舟. 食用菌栽培学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 109 - 112.
- [7] WHITEFORD J R, THURSTON C F. The molecular genetics of cultivated mushrooms[J]. Advances in Microbial Physiology, 2000, 42: 1 - 23.
- [8] 周希华, 姜国华, 张学玲. 双孢菇的品种类型及菌种质量[J]. 北方园艺, 2008(4): 244 - 245.
- [9] 叶明智, 黄劲松. 双孢蘑菇中活性成分的研究进展[J]. 农产品加工·学刊, 2008(10): 14 - 15.
- [10] 王泽生, 廖剑华, 李洪荣, 等. 中国西藏野生双孢蘑菇菌株的生物学特性研究[C]. 首届全国食用菌中青年专家学术交流会议论文集, 2006: 28 - 34.
- [11] 吴时敏. 食用蘑菇产天然挥发性风味化合物研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(1): 1 - 7.

(上接第 73 页)