

Synthesis and Characterization of Cyano Substituted Anthracene Based Stilbene Derivatives and Optical Properties of Polymorphism

Weilie Tan, Peng Chen, Bingli Jiang*

College of Pharmacy, Guilin Medical University, Guilin Guangxi
Email: *jiangbingli@foxmail.com

Received: Aug. 31st, 2019; accepted: Sep. 18th, 2019; published: Sep. 25th, 2019

Abstract

Organic luminescent materials have great applications advantages in optoelectronic devices, biochemical detections, and sensors. In this paper, a novel anthracene-substituted cyanostilbene (ASC) organic luminescent compound was obtained, and its two different crystals were obtained by solvent exchange method. The chemical structures of ASC were characterized by high-resolution NMR spectrometers and mass spectrometers, the crystal structures were characterized using a single crystal analyzer. The optical properties were studied in detail by UV and fluorescence spectrometer. The results showed that ASC does not emit light (<1%) in solution state, but the photoluminescence intensity is significantly enhanced in the crystalline state, showing crystallization-induced luminescence properties; ASC crystals have polymorphism, and the monoclinic system with space P2(1)/C and the triclinic system with group space P-1; the crystals of ASC monoclinic and triclinic crystals emit yellow and yellow under 365 nm UV light, respectively. The green and yellow fluorescence emission peaks were 505 nm and 530 nm, respectively, and the absolute quantum efficiencies were 18.83% and 1.38%, respectively, showing a unique optical phenomenon of condensed structure dependence. Polymorphism of ASC provided a rational molecular design strategy for novel organic luminogens.

Keywords

Aggregation-Induced Emission, Canyo-Stilbene, Polymorphism, Fluorescence

蒽取代氰基芪的合成表征及同质多晶的光学性质研究

谈惟烈, 陈 鹏, 蒋炳丽*

*通讯作者。

桂林医学院药学院, 广西 桂林
Email: *jiangbingli@foxmail.com

收稿日期: 2019年8月31日; 录用日期: 2019年9月18日; 发布日期: 2019年9月25日

摘要

有机发光材料在光电器件、生物化学检测、传感器等领域有着巨大的应用优势。本文设计合成一种新型葱取代氰基芪(ASC)的有机发光化合物, 通过溶剂交换法培养得到该化合物的两种不同单晶。采用高分辨核磁共振波谱仪和质谱仪对化合物进行化学结构表征, 利用单晶分析仪对化合物的空间排列方式进行表征确定; 此外还采用紫外光谱仪、荧光分光光度计对其光学性质进行了详细研究。研究表明, ASC在溶液状态下基本不发光(<1%), 但是在结晶状态时光致发光强度显著增强, 表现出结晶诱导发光特性; ASC的晶体具有同质多晶现象, 两种不同晶体的群空间分别是P2(1)/C的单斜晶系和群空间为P-1的三斜晶系; ASC单斜晶系和三斜晶系的晶体在365 nm的紫外光激发下分别发射绿色和黄色荧光, 荧光光谱发射峰值分别为505 nm和530 nm, 绝对量子效率分别为18.83%和1.38%, 表现出凝聚态结构依赖性的独特光学现象; ASC的同质多晶光学现象对新型有机光电材料、生物医学荧光探针材料的分子设计具有参考意义。

关键词

聚集诱导发光, 氰基芪, 同质多晶, 荧光

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

有机发光材料是一类非常重要的有机光电功能材料, 广泛应用于生物/细胞成像、化学传感、有机电致发光器件、有机固体激光器等诸多高新技术领域[1] [2] [3] [4]。众所周知, 若是在溶液中改变同一种化合物尤其是具有 D-A 结构的化合物的发光颜色非常容易, 可通过变溶液的浓度、改变溶剂的极性、改变 pH 值等[5] [6]。然而在固体条件下, 对于一个特定分子, 我们要改变发光颜色很难, 通常只能通过改变化合物的分子结构实现多色彩发光[7]。

对于有机固体荧光材料, 其荧光颜色除了取决于它们本身的化学结构外, 还取决于它们的晶型。造成化合物结构组成相同而发光颜色不同的原因在于晶体中分子的排列方式不同[8]。有机化合物在结晶的时候可能会形成多种晶体结构, 1965 年, McCrone [9]根据这个现象提出了多晶型的概念。同一化合物结晶过程中, 因所处结晶环境不同, 分子在晶格中呈现不同的排列方式, 从而形成形状、物性各不相同的晶体的现象, 称为同质多晶现象。同质多晶现象可以为解释晶体的堆积、光学性质、结构和性能的关系等问题提供一定的帮助。然而, 同质多晶的荧光光学现象却少有报道[10] [11] [12] [13] [14]。

在此, 我们以葱为基本单元, 尝试设计构筑并验证荧光化合物的同质多晶现象。首先葱是一个典型的平面大分子, 在聚集的时候容易发生聚集荧光猝灭; 其次在葱的平面分子结构基础上, 引入扭曲的空间构型, 如果葱单元之间没有 π - π 的相互作用则能实现高效发光(分子结构见图 1); 如果晶体中葱单元有强烈的 π - π 相互作用, 则会导致发光红移, 且发光效率大幅度降低; 最终实现同质多晶的光学现象。研究

其同质多晶之间光学性质的差异的研究,可以了解荧光材料不同凝聚态结构之间对材料光学性能的影响。

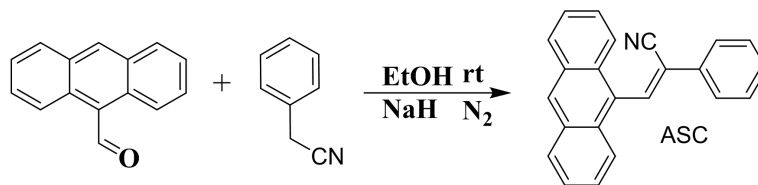


Figure 1. Synthetic route and chemical structure of ASC
图 1. ASC 的合成路线及分子结构

2. 实验部分

2.1. 实验药品

分析纯的 9-蒽醛、苯乙腈、氢化钠购于上海泰坦科技有限公司,其他试剂如氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃等购于西陇化工有限公司。

2.2. 实验仪器

紫外-可见光谱测试采用日本岛津公司的 UV3600 型紫外分光光度计;荧光光谱测试采用美国安捷伦公司瓦里安的 Cary Eclipse 荧光分光光度计测试;核磁共振波谱采用德国 Bruker 公司的 AVANCE III HD 500 MHz 型 500 MHz 核磁共振波谱仪测量;质谱测试采用 ThermoFisher 公司的 Q-Exactive 型液相色谱-高分辨质谱联用仪进行测试;单晶结构采用德国 Bruker 公司的 Bruker Smart-Apex-II X-射线单晶衍射仪进行测试,溶液量子效率测试采用以 9,10-二苯基蒽为标准[15]的参比法测试,固体量子效率测试采用积分球测试。

2.3. 合成与制备

在 100 mL 的两口烧瓶中分别加入 1.3707 g 的 9-蒽醛, 20 mL 无水乙醇, 0.85 mL 苯乙腈, 0.1896 g 氢化钠, 并充入氮气作为保护气体在室温下反应 10 h。反应完全结束后,减压旋蒸除去无水乙醇后加入二氯甲烷溶液,通过分液漏斗萃取三次,再用饱和食盐水萃取一次。萃取结束之后在二氯甲烷相加入无水硫酸镁,去除溶液中的少量水分,将其静置过夜过滤,将滤液旋蒸后的得到粗产物,对所得粗产物采用体积比为 1/3 的二氯甲烷/石油醚混合溶液为洗脱剂进行柱色谱法分离产物 ASC,产率 83%。熔点仪测得该化合物熔点为 152°C~153.3°C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ 8.57 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.13–8.06 (m, 4H), 7.96–7.89 (m, 2H), 7.60–7.54 (m, 6H), 7.28 (s, 1H)。质谱 m/z: 理论值 305.1204, 测试值 306.1280(M+H)。

2.4. 单晶培养

在 20 mL 的棕色样品瓶中,加入 2 mL 二氯甲烷并溶解 50 mg ASC,然后在二氯甲烷上层缓慢加入 10 mL 甲醇溶液使其成为两相,用封口膜密封后用注射器在封口膜上扎 5~6 个小孔后,置于安静的地方培养 ASC 的单晶。

3. 结果与讨论

3.1. 合成

化合物的合成采用 9-醛基蒽与带有活泼亚甲基的苯乙腈在碱性条件下通过 Knoevenagel 反应制备 ASC 化合物,并采用核磁、质谱和单晶分析方法对合成化合物进行了化学结构表征,实验数据与理论数

据一致(详见 2.1 合成部分), 表明成功地合成了目标化合物 ASC。值得注意的是 ASC 在单晶培养过程中具有两种不同发光颜色的单晶, 通过对其晶体结构的解析, 它们属于同质多晶, 即就是分子结构相同的化合物在晶体中分子的排里方式不一样, Y-ASC 和 G-ASC 两种不同单晶的晶体数据见表 1。

Table 1. Single crystals data of Y-ASC and G-ASC

表 1. Y-ASC 和 G-ASC 单晶数据

Identification Code	Y-ASC	
Empirical formula	C ₂₃ H ₁₅ N	C ₂₃ H ₁₅ N
Formula weight	305.36	305.36
Temperature/K	295 (2)	295 (2)
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /c
a/Å	8.0095 (3)	18.5724 (7)
b/Å	13.1679 (5)	5.3151 (2)
c/Å	16.5640 (6)	17.5071 (6)
α/°	75.008 (2)	90
β/°	76.079 (2)	109.456 (2)
γ/°	83.276 (2)	90
Volume/Å ³	1635.14 (11)	1629.51 (10)
Z	4	4
ρ _{calc} /cm ³	1.24	1.245
μ/mm ⁻¹	0.551	0.552
F(000)	726	726
Crystal size/mm ³	0.05 × 0.04 × 0.03	0.05 × 0.04 × 0.03
Radiation	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)
2θ range for data collection/°	5.66 to 133.672	5.046 to 133.546
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	-22 ≤ h ≤ 22, -6 ≤ k ≤ 6, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	21852	14992
Independent reflections	5767 [R _{int} = 0.0448, R _{sigma} = 0.0354]	2875 [R _{int} = 0.0501, R _{sigma} = 0.0312]
Data/restraints/parameters	5767/0/433	2875/0/217
Goodness-of-fit on F ²	0.946	0.973
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0439, wR ₂ = 0.1237	R ₁ = 0.0454, wR ₂ = 0.1269
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0698, wR ₂ = 0.1437	R ₁ = 0.0700, wR ₂ = 0.1467
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	0.12/-0.18	0.12/-0.16
CCDC No.	1947750	1947751

3.2. 光物理性质

从 ASC 的紫外 - 可见吸收光谱图可以看出只有一个主要吸收峰在 389 nm (图 2A)。具有扭曲分子构型的 AIE 活性化合物, 在良溶剂中发光很弱或基本不发光, 然而可以通过在良溶剂中加入不良溶剂的方法使得它们发生聚集则具有较好的发光效率[16]。我们测试了 ASC 在不同比例 THF/H₂O 混合溶剂下的发光变化。由图 2B 可以看出, ASC 在不同含水量的 THF/H₂O 溶液中的荧光强度都很微弱, 这是因为分子中的内旋转依然比较强烈。即使加入 90% 的水使其聚集, 但荧光强度还是很微弱, 溶液中的聚集并没有很好地限制分子的内旋转运动, 减少非辐射跃迁, 从而使得荧光发光效率依然不高, 该化合物可能具有结晶诱导发光的性质[17]。

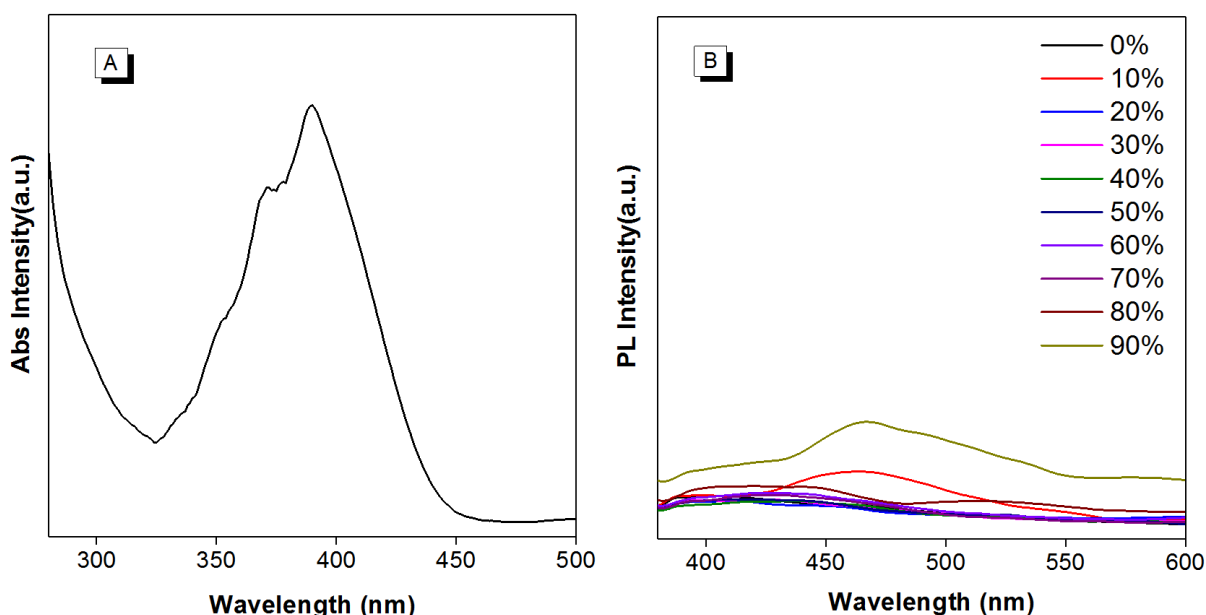


Figure 2. UV absorption spectrum of ASC in THF solution (A) and fluorescence emission spectrum in mixed THF/H₂O mixed solution with different water content (B)

图 2. ASC 在 THF 溶液中的 UV 吸收光谱(A)及在不同含水量 THF/H₂O 混合溶液中的荧光发射光谱(B)

3.3. 同质多晶

ASC 化合物在溶液中的发光效率较低, 我们进一步的研究了化合物在晶体状态下的光学性质。培养的 ASC 单晶在 365 nm 紫外光激发下有黄色(Y-ASC)和绿色(G-ASC)两种不同发光颜色的晶体(图 3A、图 3B), 发光颜色和发光效率均存在显著差异。图 3C 为 ASC 两种晶体的荧光谱图, Y-ASC 黄色荧光晶体则在 $\lambda_{\max} = 530$ nm 处, 发光效率为 1.38%; G-ASC 绿色荧光晶体的峰位置在 $\lambda_{\max} = 505$ nm 处, 发光效率为 18.83%; 这是由于 ASC 在单晶培养的过程中所形成的晶体结构的不同, 可能是 Y-ASC 形成一定的 π - π 的相互作用, 使发光效率降低且发射光谱红移; G-ASC 则是利用自身扭曲的空间构型, 晶体堆积避免了强的 π - π 相互作用很弱, 使其具有较好的发光效率。与其在溶液态时几乎不发光形成了对比, 晶态的 G-ASC 独特的结晶诱导发光特性[18]。

为了进一步的了解分子堆积方式, 我们对 Y-ASC 和 G-ASC 的单晶解析(表 1 和图 4), 两种单晶分别属于 P21/C 和 P-1 不同的晶系, 前者的晶体中萘平面错开排列有效的避开了大平面的 π - π 相互作用, 同时分子间的相互作用限制了分子内旋, 使其有效发光; 而后者虽然有多种分子间的作用力, 但是萘单元面对面排列具有强 π - π 相互作用, 形成了激基缔合物/复合物, 使得光谱红移, 发光效率降低。

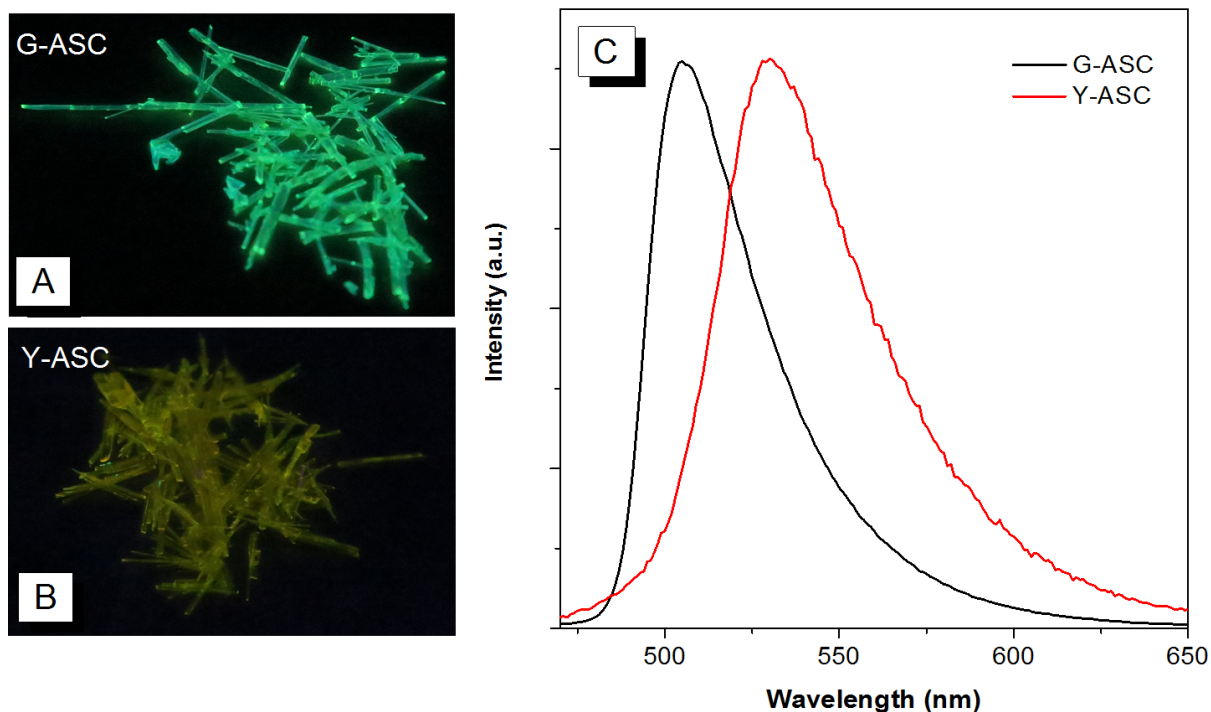


Figure 3. The photographic of G-ASC (A) and Y-ASC (B) under 365 nm UV excitation, respectively; emission spectrum of G-ASC and Y-ASC crystals (C)

图 3. G-ASC (A)和 Y-ASC(B)晶体在 365 nm 紫外光激发下的发照片及荧光发射光谱(C)

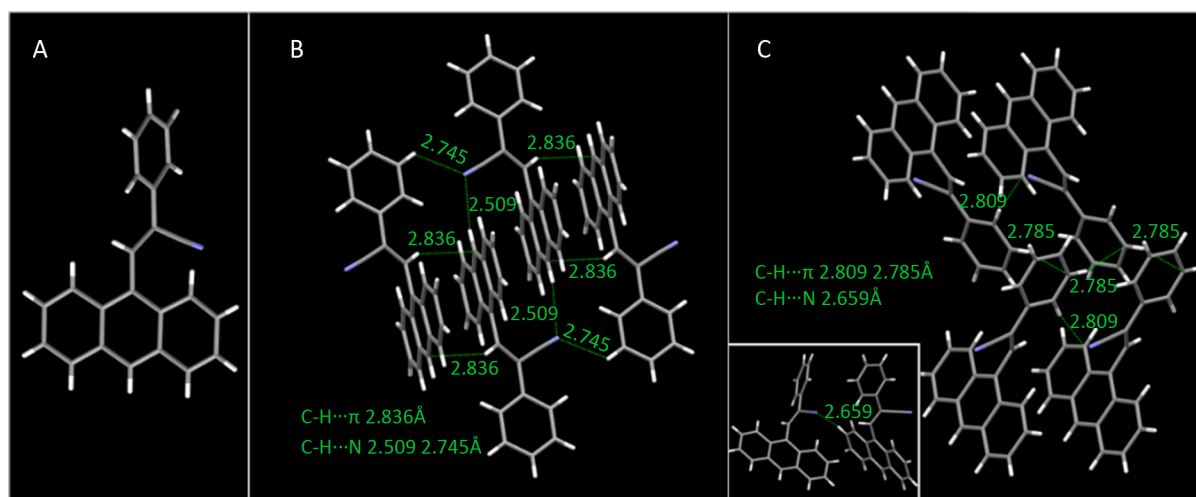


Figure 4. (A) molecular configuration of ASC, (B) and (C) are schematic diagrams of crystal arrangement of Y-ASC and G-ASC, respectively.

图 4. (A)为 ASC 的分子构型, (B)和(C)分别是 Y-ASC 和 G-ASC 的晶体排列示意图

4. 结论

设计合成了具有结晶增强发光的化合物 ASC, 通过溶剂交换法培养得到了该化合物的晶体。ASC 两种不同晶型晶体的荧光性质差异显著, Y-ASC 和 G-ASC 晶体测其荧光光谱峰值分别为 530 nm 和 505 nm, 两种晶体的荧光量子效率分别为 1.38 % 和 18.83 %, 这是因为前者的晶体结构中具有萘单元之间的强烈的 π - π 相互作用生成了激基缔合物, 使得了发光红移和效率降低, 而后者晶体结构中的萘单元错开排列, 避

免了蒽平面之间的 π - π 相互作用使其高效发光。ASC 的同质多晶光学现象对新型有机光电材料、生物医学荧光探针材料的分子设计具有一定的参考意义。

基金项目

广西自然科学基金(2016GXNSFBA380196)、广西高校中青年教师基础能力提升项目(KY2016YB316)和广西自治区级大学生创新创业训练项目(201710601019)。

参考文献

- [1] Hong, Y., Lam, J.W. and Tang, B.Z. (2011) Aggregation-Induced Emission. *Chemical Society Reviews*, **40**, 5361-5388. <https://doi.org/10.1039/c1cs15113d>
- [2] Thomas, S.W., Joly, G.D. and Swager, T.M. (2007) Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. *Chemical Reviews*, **107**, 1339-1386. <https://doi.org/10.1021/cr0501339>
- [3] Qin, W., Lam, J.W., Yang, Z., Chen, S., Liang, G., Zhao, W., Kwok, H.S. and Tang, B.Z. (2015) Red Emissive AIE Luminogens with High Hole-Transporting Properties for Efficient Non-Doped OLEDs. *Chemical Communications*, **51**, 7321-7324. <https://doi.org/10.1039/C5CC01690H>
- [4] Liu, Y. and Bonizzoni, M. (2014) A Supramolecular Sensing Array for Qualitative and Quantitative Analysis of Organophosphates in Water. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 14223-14229. <https://doi.org/10.1021/ja507905r>
- [5] Lakowicz, J.R. (2007) Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, Berlin.
- [6] Gong, Y., Zhang, Y., Yuan, W.Z., Sun, J.Z. and Zhang, Y. (2014) D-A Solid Emitter with Crowded and Remarkably Twisted Conformations Exhibiting Multifunctionality and Multicolor Mechanochromism. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 10998-11005. <https://doi.org/10.1021/jp500556p>
- [7] Yu, T., Ou, D., Wang, L., Zheng, S., Yang, Z., Zhang, Y., Chi, Z., Liu, S., Xu, J. and Aldred, M.P. (2017) A New Approach to Switchable Photochromic Materials by Combining Photochromism and Piezochromism Together in an AIE-Active Molecule. *Materials Chemistry Frontiers*, **1**, 1900-1904. <https://doi.org/10.1039/C7QM00160F>
- [8] Gong, Y., Chen, G., Peng, Q., Yuan, W.Z., Xie, Y., Li, S., Zhang, Y. and Tang, B.Z. (2015) Achieving Persistent Room Temperature Phosphorescence and Remarkable Mechanochromism from Pure Organic Luminogens. *Advanced Materials*, **27**, 6195-6201. <https://doi.org/10.1002/adma.201502442>
- [9] McCrone, W.C. (1965) Polymorphism. In: Fox, D., Labes, M.M. and Weissberger, A., Eds., *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 725-767.
- [10] Li, R., Xiao, S., Li, Y., Lin, Q., Zhang, R., Zhao, J., Yang, C., Zou, K., Li, D. and Yi, T. (2014) Polymorphism-Dependent and Piezochromic Luminescence Based on Molecular Packing of a Conjugated Molecule. *Chemical Science*, **5**, 3922-3928. <https://doi.org/10.1039/C4SC01243G>
- [11] Kervyn, S., Fenwick, O., Di Stasio, F., Shin, Y.S., Wouters, J., Accorsi, G., Osella, S., Beljonne, D., Cacialli, F. and Bonifazi, D. (2013) Polymorphism, Fluorescence, and Optoelectronic Properties of a Borazine Derivative. *Chemistry—A European Journal*, **19**, 7771-7779. <https://doi.org/10.1002/chem.201204598>
- [12] Huang, B., Chen, W.C., Li, Z., Zhang, J., Zhao, W., Feng, Y., Tang, B.Z. and Lee, C.S. (2018) Manipulation of Molecular Aggregation States to Realize Polymorphism, AIE, MCL, and TADF in a Single Molecule. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 12473-12477. <https://doi.org/10.1002/anie.201806800>
- [13] Qi, Q., Zhang, J., Xu, B., Li, B., Zhang, S.X.-A. and Tian, W. (2013) Mechanochromism and Polymorphism-Dependent Emission of Tetrakis (4-(dimethylamino) phenyl) Ethylene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 24997-25003. <https://doi.org/10.1021/jp407965a>
- [14] Yang, W., Liu, C., Lu, S., Du, J., Gao, Q., Zhang, R., Liu, Y. and Yang, C. (2018) AIE-Active Smart Cyanostyrene Luminogens: Polymorphism-Dependent Multicolor Mechanochromism. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 290-298. <https://doi.org/10.1039/C7TC04773H>
- [15] Morris, J.V., Mahaney, M.A. and Huber, J.R. (1976) Fluorescence Quantum Yield Determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a Reference Standard in Different Solvents. *The Journal of Physical Chemistry*, **80**, 969-974. <https://doi.org/10.1021/j100550a010>
- [16] Luo, J., Xie, Z., Lam, J.W., Cheng, L., Chen, H., Qiu, C., Kwok, H.S., Zhan, X., Liu, Y. and Zhu, D. (2001) Aggregation-Induced Emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chemical Communications*, **18**, 1740-1741. <https://doi.org/10.1039/b105159h>

-
- [17] Gong, Y., Zhao, L., Peng, Q., Fan, D., Yuan, W.Z., Zhang, Y. and Tang, B.Z. (2015) Crystallization-Induced dual Emission from Metal- and Heavy Atom-Free Aromatic Acids and Esters. *Chemical Science*, **6**, 4438-4444. <https://doi.org/10.1039/C5SC00253B>
- [18] Yoshii, R., Hirose, A., Tanaka, K. and Chujo, Y. (2014) Functionalization of Boron Diiminates with Unique Optical Properties: Multicolor Tuning of Crystallization-Induced Emission and Introduction into the Main Chain of Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 18131-18139. <https://doi.org/10.1021/ja510985v>