

曹朝暉,王琳艳.采用 1-吡啶基-2-芳基乙烯精细调节 450 nm 以下的固体荧光发射波长[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2022,37(4):104-109. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2022.04.013

CAO C T, WANG L Y. Fine Adjusting the Solid-state Fluorescence Emission Wavelength Below the Range of 450 nm via Using 1-pyridyl-2-arylethene[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 37(4): 104-109. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2022.04.013

采用 1-吡啶基-2-芳基乙烯精细调节 450 nm 以下的固体荧光发射波长

曹朝暉¹,王琳艳^{2*}

(1.湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201;2.湖南科技大学 材料科学与工程学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:为了比较吡啶和噻吩对 1-吡啶基/噻吩基-2-芳基乙烯类衍生物固态荧光发射波长 E_m 的影响,以及实现该类化合物 E_m 的精细调节,文章合成了 36 种 1-吡啶基-2-芳基乙烯衍生物(PyAEY),并对其固态荧光发射波长 E_m 进行测定.将 PyAEY 的 E_m 与 1-噻吩基-2-芳基乙烯衍生物(XAEY)的 E_m 进行比较,观察到:(1)由于吡啶基是缺电子芳基,噻吩基是富电子芳基,在 PyAEY 和 XAEY 两者具有相同取代基 Y 的情况下,PyAEY 的固态 E_m 比相应的 XAEY 减少 30 nm 以上;(2)通过选择不同的吡啶基(2-Py, 3-Py 或 4-Py)和 Y 基团,可以得到波长 E_m 在 370~450 nm 范围内具有连续发射波长的系列 PyAEY 化合物;(3)结合 PyAEY 和 XAEY 这 2 类二芳基乙烯化合物,可以得到连续发射波长在 370~600 nm 范围内的一系列荧光化合物.

关键词:吡啶基-芳基乙烯;固体荧光发射波长;精细调节;缺电子芳基;富电子芳基

中图分类号: O621.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9102(2022)04-0104-06

Fine Adjusting the Solid-state Fluorescence Emission Wavelength Below the Range of 450 nm via Using 1-pyridyl-2-arylethene

CAO Chaotun¹, WANG Linyan²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: To compare the effects of pyridyl and thienyl on the solid-state fluorescence emission wavelengths E_m of 1-pyridyl/thienyl-2-arylethylene derivatives and realize the fine adjustment of E_m of such derivatives, thirty-six 1-pyridyl-2-arylethylene derivatives (PyAEY) are synthesized and their solid-state fluorescence emission wavelengths E_m are determined. The E_m of PyAEY is compared with that of 1-thienyl-2-arylethylene derivatives (XAEY). It finds: (1) Since pyridyl is electron-poor aryl and thienyl is electron-rich aryl, the solid-state E_m of PyAEY is shorter over 30 nm than that of the corresponding XAEY, in case of both having a same Y group. (2) One can obtain a series of PyAEY compounds with continuous wavelengths E_m in range of 370~450 nm via selecting different pyridyl (2-Py, 3-Py and 4-Py) and Y groups, and (3) Combining stilbene-like compounds involving PyAEY and XAEY, one can obtain a series of compounds with continuous emission wavelength in range

收稿日期:2022-02-08

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5155);湖南省教育厅资助项目(20B224;18C0327);国家自然科学基金资助项目(21672058)

*通信作者, E-mail: lywang14@163.com

of 370~600 nm.

Keywords: pyridyl-arylethylene; solid-state fluorescence emission wavelength; fine adjustment; electron-poor aryl; electron-rich aryl

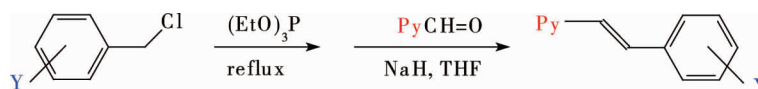
有机化合物的荧光发射波长受最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能隙支配^[1].荧光发射波长的调控是电致发光、光致发光和光电转换材料应用的重要理论基础^[2-4].Itoh^[5]报道了涉及复杂或简单分子结构的各种荧光有机化合物.其中,含有1,2'-双芳基乙烯单元的有机化合物是一种重要的荧光化合物,已得到广泛研究^[6-8].由于1,2'-双芳基乙烯衍生物在聚苯乙烯等聚合物中具有良好的相容性,可以掺杂到聚合物中用于制备荧光薄膜,因而,它们在荧光高分子材料中有重要的应用^[9-12].

荧光发射波长是有机化合物能否用于荧光材料的最重要特性之一,它决定着荧光的颜色.通常,有机化合物的荧光发射波长受其母体分子结构和连接到母体分子上的取代基的影响.最近,Cao等^[13-14]研究1-噻吩基-2-芳基乙烯(XAEY)的固态荧光发射波长,观察到它们的固态荧光发射波长 E_m 可以通过选择不同的基团X或Y在450~600 nm范围内进行调控.已知噻吩基是富电子芳基,如果1-噻吩基-2-芳基乙烯化合物中的噻吩基被一个缺电子芳基如吡啶基取代,它们的荧光发射波长会发生什么样的变化?它们的荧光发射波长是小于450 nm还是大于600 nm?这是一个非常有趣的课题,研究该课题对荧光材料的应用具有重要参考.因此,本文尝试选择1-吡啶基-2-芳基乙烯(PyAEY)作为模型化合物,研究它们的固态荧光发射波长,并探讨XAEY和PyAEY之间荧光变化的差异,加深对双芳基乙烯类化合物荧光变化规律的了解.

1 试验部分

1.1 模型化合物的合成

试验所用的试剂购自百灵威科技有限公司,未经进一步纯化,直接使用.模型化合物1-吡啶基-2-芳基乙烯(1-pyridyl-2-arylethylene PyCH=CHARY, PyAEY)采用Cao等^[15-16]和Seus等^[17]的方法合成(图1),产物用柱层析分离纯化,进一步用无水乙醇重结晶,通过薄层色谱(TLC)检查其纯度.采用Bruker AV500 MHz核磁共振谱仪测定¹H和¹³C核磁共振(NMR)谱确认PyAEY的分子结构,将测得的NMR数据与Cao等^[16]的数据进行比较.



Py = 2-pyridyl (2-Py), 3-pyridyl (3-Py) or 4-pyridyl (4-Py)

Y (*m* or *p*) = OCH₃, CH₃, H, Br, Cl, F, CF₃, or CN

图1 模型化合物1-吡啶基-2-芳基乙烯(PyAEY)的合成

1.2 PyAEY的荧光测定

通常测定有机化合物的固态荧光发射波长是将其制备成无定形状态(粉末^[18]或薄膜^[19])进行测定.根据作者之前的方法^[13],取适量PyAEY粉末,用F-7000荧光光谱仪测定PyAEY的荧光发射光谱.对于每种化合物,首先寻找最佳激发波长 λ_{exc} ,然后在 λ_{exc} 的激发下,测量PyAEY的荧光发射波长 E_m .所获得的 E_m 值如表1所示.

表1 PyAEY的固体荧光波长 E_m

nm						
No.	Py	Y	λ_{exc}^a	H^b	E_m^c	ν_{em}^d
1	2-Py	<i>p</i> -CN	281.0	2 969	408.3	24 492
2	2-Py	<i>p</i> -CF ₃	286.0	2 754	399.4	25 038
3	2-Py	<i>p</i> -F	288.0	5 518	388.8	25 720
4	2-Py	<i>p</i> -Cl	329.0	5 313	400.0	25 000
5	2-Py	<i>p</i> -Br	281.0	9 270	403.5	24 783
6	2-Py	H	283.0	4 831	388.8	25 720
7	2-Py	<i>p</i> -CH ₃	364.0	2 399	410.4	24 366
No.	Py	Y	λ_{exc}^a	H^b	E_m^c	ν_{em}^d
19	3-Py	<i>p</i> -CH ₃	342.0	4 254	435.0	22 989
20	3-Py	<i>p</i> -OCH ₃	282.0	2 971	402.0	24 876
21	3-Py	<i>m</i> -CN	279.0	2 707	419.0	23 866
22	3-Py	<i>m</i> -F	280.0	3 135	378.5	26 420
23	4-Py	<i>p</i> -CN	325.0	3 979	396.0	25 253
24	4-Py	<i>p</i> -CF ₃	277.0	1 070	375.8	26 610
25	4-Py	<i>p</i> -F	368.0	1 150	398.2	25 113

续表 1

No.	Py	Y	$\lambda_{\text{exc}}^{\text{a}}$	H^{b}	E_{m}^{c}	$\nu_{\text{em}}^{\text{d}}$	No.	Py	Y	$\lambda_{\text{exc}}^{\text{a}}$	H^{b}	E_{m}^{c}	$\nu_{\text{em}}^{\text{d}}$
8	2-Py	<i>p</i> -OCH ₃	278.0	3 320	423.4	23 618	26	4-Py	<i>p</i> -Cl	278.0	3 126	388.2	25 760
9	2-Py	<i>m</i> -CN	284.0	1 945	386.2	25 893	27	4-Py	<i>p</i> -Br	278.0	712	375.2	26 652
10	2-Py	<i>m</i> -F	308.0	2 003	390.6	25 602	28	4-Py	H	374.0	543	405.8	24 643
11	2-Py	<i>m</i> -Cl	280.0	6 243	383.2	26 096	29	4-Py	<i>p</i> -CH ₃	284.0	3 868	417.4	23 958
12	2-Py	<i>m</i> -CH ₃	364.0	2 343	407.4	24 546	30	4-Py	<i>p</i> -OCH ₃	275.0	2 801	408.6	24 474
13	3-Py	<i>p</i> -CN	278.0	3 487	414.6	24 120	31	4-Py	<i>m</i> -CN	284.0	1 883	388.5	25 740
14	3-Py	<i>p</i> -CF ₃	288.0	3 020	389.8	25 654	32	4-Py	<i>m</i> -CF ₃	287.0	2 283	386.8	25 853
15	3-Py	<i>p</i> -F	282.0	2 820	400.8	24 950	33	4-Py	<i>m</i> -F	345.0	670	425.1	23 524
16	3-Py	<i>p</i> -Cl	282.0	3 292	400.5	24 969	34	4-Py	<i>m</i> -Cl	284.0	1 277	400.1	24 994
17	3-Py	<i>p</i> -Br	280.0	1 396	409.4	24 426	35	4-Py	<i>m</i> -CH ₃	281.0	1 248	390.0	25 641
18	3-Py	H	354.0	5 014	386.6	25 867	36	4-Py	<i>m</i> -OCH ₃	360.0	1 937	394.4	25 355

注:a为激发波长;b为发射强度;c为荧光发射波长;d为荧光发射波数(cm^{-1} , $\nu_{\text{em}} = 1/E_{\text{m}}$)

图2是化合物2-PyAECN-*p*, 3-PyAEF-*m*和4-PyAEF-*p*(表1中第1,第22和第25号)的归一化荧光发射光谱。

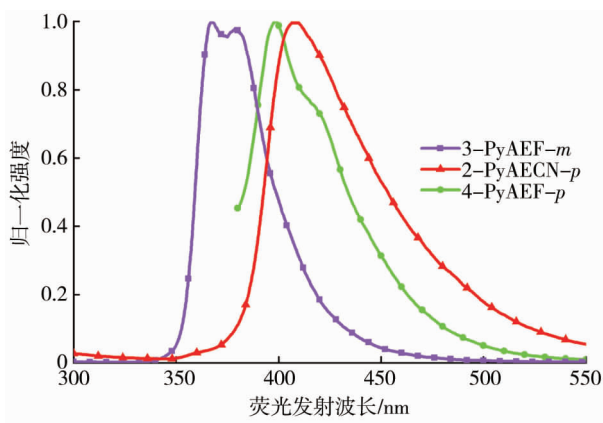


图2 化合物的归一化荧光发射光谱

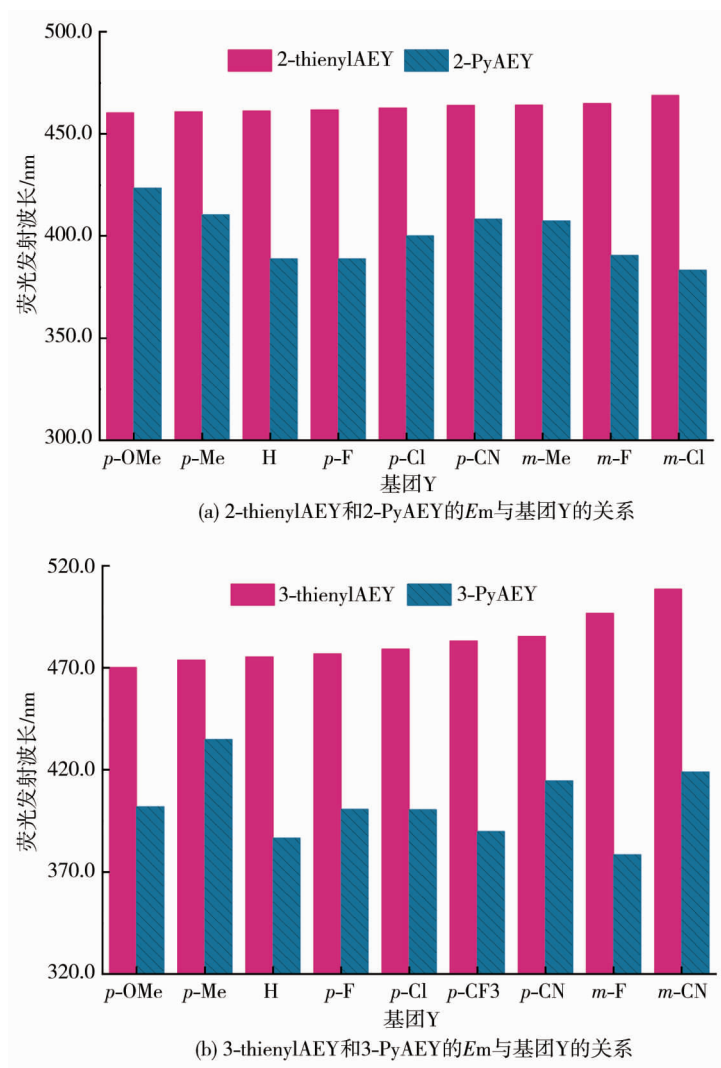
2 结果与讨论

Cao等^[13]的工作测定了1-噻吩基-2-芳基乙烯衍生物(XAEY)的固态荧光发射波长 E_{m} ,观察到随着基团X或Y的变化,XAEY的 E_{m} 在450~600 nm范围内变化.相比之下,本文工作中的1-吡啶基-2-芳基乙烯衍生物(PyAEY)的 E_{m} 均低于450 nm.这表明化合物XAEY的噻吩基被吡啶基取代,即XAEY转变为PyAEY之后,化合物的 E_{m} 发生了显著变化.下面讨论它们的 E_{m} 变化.

2.1 XAEY和PyAEY的荧光变化比较

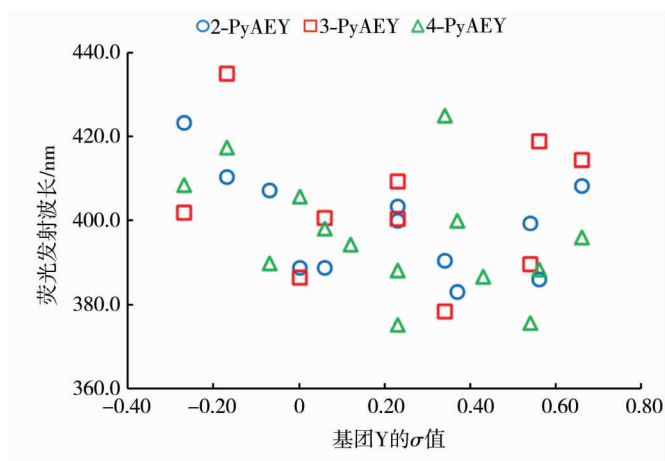
化合物XAEY和PyAEY均与二苯乙烯的分子结构(以桥键 $\text{CH}=\text{CH}$ 连接2个芳基)类似,但它们的荧光发射波长相差较远.为了方便比较,选用一些化合物XAEY^[13]和PyAEY(表1),考察它们的荧光发射波长 E_{m} 与基团Y的关系,如图3所示.

由图3可以看出:XAEY的荧光发射波长比PyAEY的荧光发射波长普遍增加30 nm以上,其中3-thienylAEF-*m*比3-PyAEF-*m*的荧光发射波长增加100 nm以上.化合物XAEY的 E_{m} 比PyAEY的 E_{m} 长,其原因可能是在化合物XAEY中, $\text{CH}=\text{CHAr}$ 与一个富电子的噻吩基相连,而在化合物PyAEY中, $\text{CH}=\text{CHAr}$ 则与一个缺电子的吡啶基相连.富电子的噻吩基提供 π 电子给 $\text{CH}=\text{CHAr}$,升高XAEY分子的HOMO能级;缺电子的吡啶基从 $\text{CH}=\text{CHAr}$ 接受 π 电子,降低PyAEY分子的HOMO能级.因此,PyAEY的LUMO-HOMO之间的能隙比XAEY的能隙大,使得PyAEY的荧光发射波长比XAEY的短.由此可知:如果选用类似二苯乙烯的化合物制备荧光材料,则应使用含有富电子基团的相应化合物来获得较长荧光发射波长的材料,反之,则应使用含有缺电子基团的相应化合物来获得较短荧光发射波长的材料.

图3 化合物 XAEY 以及 PyAEY 的荧光发射波长 E_m 与基团 Y 之间的关系

2.2 PyAEY 的荧光变化范围

化合物 PyAEY 的荧光发射波长 E_m 与取代基的 Hammett 常数 σ ^[20] 之间没有良好的线性关系. 基团 Y 的 σ 值与 E_m 的关系如图 4 所示. 由图 4 可知: 不能简单地采用基团 Y 的 σ 值推断固体化合物 PyAEY 的 E_m 大小. 这与文献[21]报道的超分子体系荧光变化相差较远. 例如, 表 1 中, 2-PyAEON-*p* 和 4-PyAEON-*p* 的 E_m 均小于对应的 2-PyAEOMe-*p* 和 4-PyAEOMe-*p*. 但是, 3-PyAEON-*p* 的 E_m 却大于 3-PyAEOMe-*p* 的 E_m . 如果将表 1 中的化合物按照 E_m 从短到长进行排列, 则得到图 5.

图4 基团 Y 的 σ 值与表 1 中 PyAEY 的 E_m 的关系

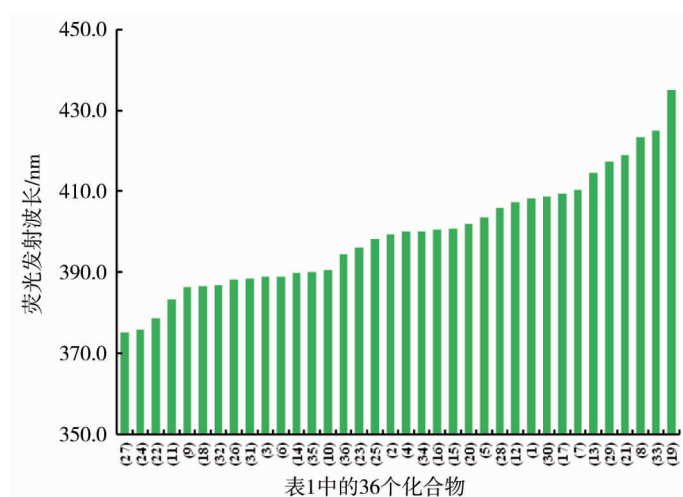


图5 表1中36个PyAEY化合物的荧光发射波长 E_m (从短到长)

由图5可知:随着分子中Py和基团Y的变化,表1的36个化合物PyAEY的 E_m 大约在370~450 nm范围内变动,其波长几乎是连续的.这意味着,化合物PyAEY的 E_m 可以精细地调节,即通过改变Py或基团Y,可以得到一系列连续发射波长在370~450 nm范围内的PyAEY化合物.

将本文测定的PyAEY的 E_m 和文献[13]的32个XAEY的 E_m 放在一起,以发射波长从短到长排列,可以构成370~600 nm的连续谱图,相邻两个化合物之间的 E_m 差值最小为0.1 nm.这是很有意义的结果,所得结果可为选用不同发射波长的荧光化合物提供参考.

3 结论

- 1) 固态PyAEY的荧光发射波长通常比相应的XAEY短30 nm以上.
- 2) 通过选择不同的吡啶基(2-Py, 3-Py和4-Py)和基团Y,可以获得一系列连续荧光发射波长在370~450 nm范围内的化合物.
- 3) 通过选择PyAEY和XAEY这2类二芳基乙烯类化合物,可获得一系列连续荧光发射波长在370~600 nm范围内的化合物.
- 4) 本文工作可为选用450 nm以下荧光发射波长的固态有机荧光材料提供重要参考.

参考文献:

- [1] Zhang Y, Zelinskyy Y, May V. Plasmon-enhanced single-molecule electroluminescence: A computational study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49): 25962-25968.
- [2] Kumar K R, Justin T, Ambika P, et al. Tuning the photophysical and electroluminescence properties in asymmetrically tetrasubstituted bipolar carbazoles by functional group disposition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(28): 24013-24027.
- [3] Honova J, Lunak S, Vala M, et al. Thiophene-free diphenyl-amino-stilbene-diketo-pyrrolo-pyrrole derivatives as donors for organic bulk heterojunction solar cells[J]. Chemical Zvesti, 2016, 70(10): 1416-1424.
- [4] Usta H, Alimli D, Ozdemir R, et al. Highly Efficient Deep-Blue Electroluminescence Based on a Solution-Processable A- π -D- π -A Oligo(p-phenyleneethynylene) Small Molecule[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44474-44486.
- [5] Itoh T. Fluorescence and phosphorescence from higher excited states of organic molecules[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(8): 4541-4568.
- [6] Gao F, Liu J, Peng H Y, et al. Synthesis, spectroscopy and photochemistry of novel branched fluorescent nitro-stilbene derivatives with benzophenone groups[J]. Journal of Fluorescence, 2010, 20(3): 703-712.
- [7] Gao F, Yang L F, Yang L, et al. Efficiently tuning the absorption and fluorescence spectroscopy of the novel branched p-nitro-stilbene derivatives with chemical strategy[J]. Journal of Fluorescence, 2010, 20(1): 353-364.

- [8] Saraei M, Valizadeh N, Ebrahimi-asl H. Synthesis of novel trans-stilbene derivatives containing a 4H-pyran-4-one unit and spectroscopic studies of two of their malononitrile derivatives[J]. *Monatshefte für Chemie*, 2015, 146: 345–350.
- [9] Hussain M, Khan K M, Ali S I, et al. Synthesis and properties of symmetrically substituted 4,4'-bis(1,3,5-triazinyl)-diamino stilbene-2,2'-disulfonic acid derivatives as UV absorbing and fluorescent whitening agents[J]. *Fibers and Polymers*, 2009, 10(4): 407–412.
- [10] Cao D R, Meier H. The unusual photochemistry of dendrimers with an anthracene core[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40: 186–188.
- [11] Kabatc J, Jędrzejewska B, Bajorek A, et al. Stilbene-like molecules as fluorescent probes applied for monitoring of polymerization process[J]. *Journal of Fluorescence*, 2006, 16: 525–534.
- [12] Ghasemi Z, Fathi Z. Synthesis of highly fluorescent (E)-Stilbene derivatives containing polysubstituted imidazole scaffold[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43: 3131–3143.
- [13] Cao C T, Cao C Z, Qu J Y. Quantifying and fine adjusting the solid-state fluorescence wavelength of 1-thienyl-2-arylethylene[J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 233: 117895.
- [14] Cao C T, Cao C Z. Direct prediction of the solid-state fluorescence wavelength of 1-furyl/ thienyl-2-arylethylene with the push-pull effect determined by NMR[J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 239: 118382.
- [15] Qu J Y, Cao C T, Cao C Z. Determining the excited-state substituent constants of furyl and thienyl groups[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2018, 31(5): e3799.
- [16] Cao C T, Yan L, Cao C Z. Determination and application of the excited-state substituent constants of pyridyl and substituted phenyl groups[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2021, 34(9): e4246.
- [17] Seus E J, Wilson C V. New synthesis of stilbene and heterocyclic stilbene analogs[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1961, 26(12): 5243.
- [18] Gong Y Y, Tan Y Q, Liu J, et al. Twisted D- π -A solid emitters: efficient emission and high contrast mechanochromism[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(38): 4009–4011.
- [19] Potopnyk M A, Volyniuk D, Luboradzki R, et al. Application of the Suzuki-Miyaura reaction for the postfunctionalization of the benzo[4,5]thiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oxadiazaborinine Core: An approach towards fluorescent dyes[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84(9): 5614–5626.
- [20] Hansch C, Leo A, Taft R W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters[J]. *Chemical Reviews*, 1991, 91(2): 165–195.
- [21] 李路瑶,曹朝暉,刘军兰.取代-N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺-银纳米超分子体系荧光光谱[J].*湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 35(4): 83–88.