

吡唑修饰的四苯基乙烯的AIE和力致荧光变色性质研究

周小舟^{1,2}, 卢彦鹏^{1,2}, 刘兴亮^{2*}, 徐德芳^{1*}

¹青海大学省部共建三江源生态与高原农牧业国家重点实验室, 青海 西宁

²青海大学化工学院, 青海 西宁

收稿日期: 2026年3月16日; 录用日期: 2026年4月9日; 发布日期: 2026年4月16日

摘要

聚集诱导发光(AIE)分子由于在聚集态下具有优异的发光性能,同时其扭曲分子构象易形成疏松堆积,因此常被用于构筑机械力致荧光变色(MFC)材料。本文以四苯乙烯(TPE)为核心骨架,引入1-(四氢-2H-吡喃-2-基)-1H-吡唑单元,设计合成了一种新型吡唑修饰的TPE衍生物TPE-PY,并系统研究了其聚集诱导发光和力致荧光变色性能。结果表明,TPE-PY在THF/H₂O混合溶剂中表现出显著的AIE特性:在纯THF溶液中几乎不发光,而随着水分数增加,分子逐渐形成纳米聚集体,荧光显著增强;当含水量达到90%时,其荧光强度达到纯THF溶液中的124倍,发射峰位于505 nm。TPE-PY初始固态粉末的荧光量子产率为0.604,AIE因子大于604,表明该分子具有优异的聚集态发光能力。进一步研究发现,TPE-PY具有高对比度、可逆的MFC性能。初始粉末在365 nm紫外光照射下发出蓝色荧光,最大发射峰位于467 nm;经机械研磨后,荧光颜色转变为黄绿色,发射峰红移至513 nm,红移幅度达46 nm,研磨态量子产率为0.558。经二氯甲烷蒸气熏蒸30 s后,其荧光颜色与发射光谱可恢复至初始状态,并在多次“研磨-熏蒸”循环中保持良好的可逆性与稳定性。PXRD结果表明,该力致荧光变色行为来源于机械刺激诱导的晶态-无定形态可逆相转变。荧光寿命和固态紫外吸收光谱分析进一步说明,研磨后发射红移与分子构象平面化、 π 共轭长度延长、 π - π 相互作用增强以及激子耦合增强有关。此外,基于TPE-PY优异的可逆MFC行为,本文还构建了可擦写无墨信息存储纸张,实现了信息的书写、擦除与重复使用。该研究为开发基于TPE单元的高对比度、可逆型力响应发光材料提供了新的分子设计思路。

关键词

四苯乙烯, 聚集诱导发光, 力致荧光变色, 可逆相转变, 无墨书写

AIE and Methoresistive Fluorescence Properties of Pyrazole-Modified Tetraphenylethylene

*共同通讯作者。

文章引用: 周小舟, 卢彦鹏, 刘兴亮, 徐德芳. 吡唑修饰的四苯基乙烯的 AIE 和力致荧光变色性质研究[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(2): 162-175. DOI: 10.12677/amc.2026.142018

Xiaozhou Zhou^{1,2}, Yanpeng Lu^{1,2}, Xingliang Liu^{2*}, Defang Xu^{1*}

¹State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining Qinghai

²College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining Qinghai

Received: March 16, 2026; accepted: April 9, 2026; published: April 16, 2026

Abstract

Aggregation-induced emission (AIE) luminogens have attracted extensive attention in the field of smart luminescent materials because their twisted molecular conformations not only endow them with strong solid-state emission, but also favor loose molecular packing that is sensitive to external mechanical stimuli. In this work, a new pyrazole-functionalized tetraphenylethylene derivative, TPE-PY, was designed and synthesized by introducing 1-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-1*H*-pyrazole units onto a tetraphenylethylene (TPE) core. Its aggregation-induced emission and mechanofluorochromic (MFC) properties were systematically investigated. The results show that TPE-PY exhibits pronounced AIE behavior in THF/H₂O mixed solvents. It is almost non-emissive in pure THF, whereas its fluorescence is significantly enhanced as the water fraction increases and molecular nanoaggregates are formed. At a water fraction of 90%, the emission intensity reaches 124 times that in pure THF, with a maximum emission peak at 505 nm. The fluorescence quantum yield of the as-prepared solid is 0.604, and the AIE factor is greater than 604, indicating excellent aggregate-state emissive performance. TPE-PY also displays highly contrasted and reversible mechanofluorochromic behavior. The as-prepared powder emits bright blue fluorescence with an emission maximum at 467 nm under UV irradiation, while mechanical grinding converts the emission color to yellow-green and shifts the emission peak to 513 nm, corresponding to a red shift of 46 nm. The quantum yield of the ground sample remains as high as 0.558. After fuming with dichloromethane vapor for 30 s, both the fluorescence color and emission spectrum recover to the initial state, and the material maintains good reversibility and stability during repeated grinding-fuming cycles. PXRD analysis reveals that the MFC behavior originates from a reversible phase transition between the crystalline and amorphous states induced by external mechanical force. Fluorescence lifetime and solid-state UV-Vis absorption studies further indicate that the red-shifted emission after grinding is associated with molecular planarization, extended π -conjugation, enhanced π - π interactions, and strengthened exciton coupling. In addition, based on its reversible MFC property, TPE-PY was successfully applied to an inkless rewritable information storage material, demonstrating promising potential in optical recording and anti-counterfeiting applications. This work provides a useful molecular design strategy for developing high-contrast and reversible force-responsive luminescent materials based on TPE derivatives.

Keywords

Tetraphenylethylene, Aggregation-Induced Emission, Mechanofluorochromism, Reversible Phase Transition, Inkless Writing

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

2001年, Tang等人报道了化合物1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基硅烷,提出了聚集诱导发光(AIE)概念[1]。

此后, 科研工作者在此后相继报道了一系列 AIE 分子[2] [3], 它们在稀溶液态发光极弱, 甚至根本不发光, 但是在形成聚集态时却能够发出强烈的荧光。这是因为: AIE 型分子通常拥有高度扭曲的空间构象, 在稀溶液中, 分子处于单分散状态, 此时分子内的芳环的旋转和振动会大大耗散分子激发态的能量, 即溶液中分子激发态的能量主要以非辐射跃迁作为消耗途径, 辐射跃迁通道关闭。相比之下, 在聚集态, 分子内的芳环的运动受限(RIM), 非辐射跃迁途径关闭, 辐射跃迁途径打开, 产生明亮的荧光。有趣的是, AIE 分子在聚集态往往会形成松散的晶态堆积结构, 因为它们的空间结构相对扭曲, 而高度扭曲的分子之间在晶格中会产生间隙, 这种堆积结构在机械力刺激下很容易被破坏而形成无定形态, 自此过程中, 固态粉末的荧光行为发生了, 即发生 MFC 现象[4]-[6]。因此, AIE 分子和 MFC 分子在结构上存在着一定的关联性, 合成 AIE 型分子成为制备 MFC 材料[7]-[9]的一个有效途径。

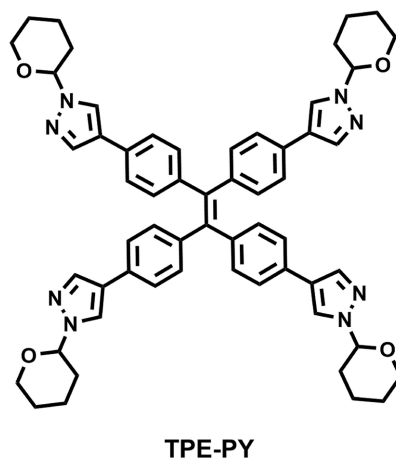


Figure 1. Molecular structure of TPE-PY
图 1. TPE-PY 的分子结构

作为 AIE 型分子的明星构筑单元, 四苯乙烯(TPE), 是由中心烯烃定子和四个周围的芳香转子(苯环)组成, 具有非共面、高度扭曲的分子构象[10]-[13]。因此, 本章中, 我们以 TPE 作为核心模块, 在外围引入 1-(四氢-2H-吡喃-2-基)-1H-吡唑对其进行外围修饰, 得到分子 TPE-PY, 分子结构如图 1 所示。分子中吡唑单元上的四氢吡喃环一方面有利于增加分子整体空间构象的扭曲程度, 另一方面可以改善分子在有机溶剂中溶解性[14]。正如所期待的那样, TPE-PY 展现出了各种优良的光学性质, 如显著的 AIE 行为和优异的 MFC 性能等。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与材料

- 1) 干燥 THF 的制备: 氮气氛围下, 向市售的 THF 中加入适量剪碎的金属钠屑, 使用二苯甲酮作为显色剂, 加热回流, 待溶液显紫后, 收集蒸馏液。
- 2) 其他试剂和溶剂在获取后可直接使用, 不需进行纯化处理。

2.2. AIE 溶液和 MFC 样品的制备

AIE 测量溶液的制备: 向 50 mL 的容量瓶中加入一定量的 TPE-PY 样品, 用 THF 定容以制备 2×10^{-4} M 的 THF 溶液。然后使用移液管移取等体积的溶液转入 25 mL 的容量瓶中, 再用适量的去离子水和 THF 进行定容, 得到不同含水量的浓度为 1×10^{-5} M 的 THF-H₂O 混合液。制备完成后立刻进行光谱测试。

MFC 样品的制备: 1) 研磨固态粉末: 取适量纯化后的初始晶态固体粉末置于玛瑙研钵中, 再用研杵对其进行充分研磨直至获得无定形态的研磨粉末; 2) 熏蒸固态粉末: 将研磨粉末样品放在称量纸上, 并将其置于一个密闭玻璃反应器内, 注入 DCM 至液面高度达容器 1/3 处, 通过悬臂支架使样品载体高于溶剂液面。在 25°C 恒温条件下进行蒸气熏蒸, 暴露于 DCM 蒸气中 30 s。

2.3. 实验仪器

1) Bruker Avance III (^1H : 600 MHz 和 ^{13}C : 150 MHz)核磁共振波谱仪: 以 CDCl_3 作为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标液, 测量 ^1H 和 ^{13}C NMR 波谱;

2) Q Exactive Orbitrap 高分辨率质谱(HRMS): 绘制目标分子和中间体分子的质谱;

3) Perkin-Elmer 240C 元素分析仪: 分析目标分子和中间体分子中的 C、H 和 N 的元素组成;

4) Shimadzu UV-2550 分光光度计: 测量并记录固体样品及其溶液的 UV-Vis 吸收光谱;

5) Cary Eclipse 荧光分光光度仪: 测量并记录固体样品及其溶液的荧光光谱;

6) Horiba Fluorolog QM 瞬态/稳态荧光磷光光谱仪: 测量并记录固体样品的发光效率和荧光寿命(时间分辨的荧光衰减曲线);

7) Bruker D8 Focus 粉末 X 射线衍射仪: 测量固体样品的粉末 X 射线衍射(PXRD)图谱;

8) Gaussian 09W 软件程序包: 在 B3LYP/6-31G (d, p)水平下计算目标分子的 HOMO/LUMO 轨道和优化的空间构象。

2.4. 目标分子 TPE-PY 的合成及表征

目标分子 TPE-PY 的合成方案如图 2 所示, 首先以 4,4'-二溴二苯甲酮 1 为原料, 将其在 Zn 粉、 TiCl_4 和吡啶存在下发生 McMurry 反应[15][16], 得到中间体四溴四苯乙烯 2。然后, 在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下, 将前驱体 2 和 1-(四氢-2H-吡喃-2-基)-1H-吡唑-4-硼酸频哪醇酯 3 通过 Suzuki 偶联反应得到目标分子 TPE-PY, 产率为 72%。此外, 我们利用 NMR (^1H 和 ^{13}C)、高分辨质谱(HRMS)和元素分析(C, H, N)对成功合成的 TPE-PY 分子进行了结构表征。TPE-PY 在 THF、DCM、氯仿、苯类(苯、甲苯和二甲苯)、乙酸乙酯、醚类(乙醚和异丙醚)等溶剂中具有优异的溶剂性, 然而在其他溶剂中的溶解性较差, 像醇类(MeOH 和 EtOH)以及脂肪烃(n-heptane、n-Hexane 和 CHY)。

化合物 2 的合成是根据文献步骤[17], 目标分子 TPE-PY 的具体合成步骤如下:

目标分子 TPE-PY 1,1,2,2-四(4-(1-(四氢-2H-吡喃-2-基)-1H-吡唑-4-基)苯基)乙烯(1,1,2,2-tetrakis(4-(1-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-pyrazol-4-yl)phenyl)ethene)的合成: 将化合物 2 (5.83 g, 9.00 mmol)、1-(四氢-2H-吡喃-2-基)-1H-吡唑-4-硼酸频哪醇酯 3 (12.60 g, 45.30 mmol)和碳酸钾(5.24 g, 37.91 mmol)放于 250 mL 三口圆底烧瓶中, 再加入正丁醇(95 mL)和水(66 mL)。在对混合液进行三个循环抽真空-充氮气后, 向混合体系中加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.15 g, 0.13 mmol)。后在氮气气氛下, 将混合物于 120°C 下搅拌反应 72 h。待反应结束后, 将混合液倒入水中, 搅拌, 抽滤并经过干燥后得到混合物(粗产物)。通过硅胶柱色谱法(DCM/乙酸乙酯, v/v = 5/1)将粗产物分离纯化, 最终得到淡黄色固体(6.04 g, 产率 72%)。分子 TPE-PY 的 ^1H 、 ^{13}C NMR 以及 HRMS 见附录图 S1~S3。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.78 (d, J = 18.6 Hz, 8H), 7.24 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 5.38~5.36 (m, 4H), 4.06~4.04 (m, 4H), 3.72~3.68 (m, 4H), 2.15~2.01 (m, 12H), 1.74~1.66 (m, 8H), 1.63~1.59 (m, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 142.00, 140.09, 137.07, 131.93, 130.48, 124.82, 124.40, 123.17, 87.72, 67.74, 30.52, 24.94, 22.36; HRMS (Q Exactive Orbitrap MS, APCI) m/z: $[\text{M} + \text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{61}\text{N}_8\text{O}_4$ 933.4816; Found 933.4827. Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_4$: C 74.65, H 6.48, N 12.01; Found: C 74.72, H 6.55, N 11.95.

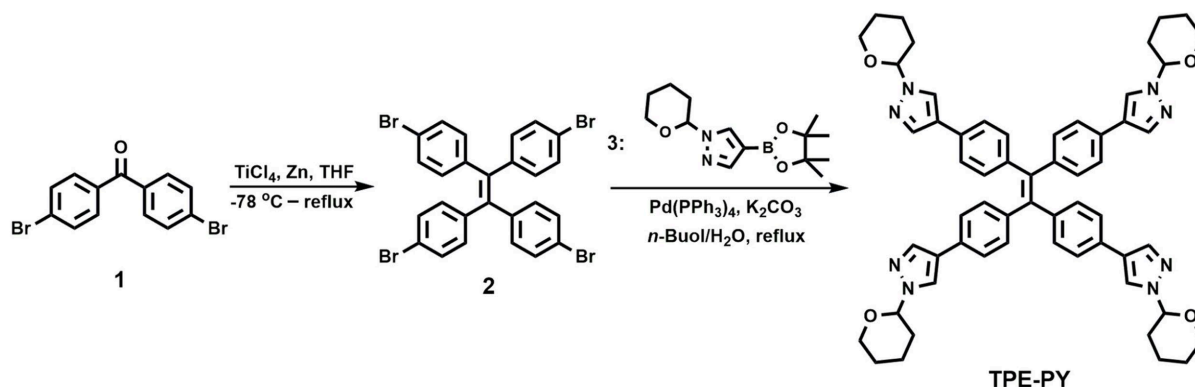


Figure 2. Synthesis route of TPE-PY

图 2. TPE-PY 的合成路线

3. 目标分子 TPE-PY 的光物理性质研究

3.1. 目标分子 TPE-PY 的 AIE 性能研究

众所周知, TPE 是 AIE 分子的典型构筑模块, 而 TPE-PY 的分子核心是 TPE 单元, 因此, 我们推测 TPE-PY 拥有 AIE 行为。为了证明这一推测, 我们系统测试了 TPE-PY 的混合溶剂中的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱(在不同含水比例(f_w , 水的体积分数)的 THF-水混合溶剂)。如图 3 所示, 在 TPE-PY 的不同 f_w 的 THF-水混合液吸收光谱中, 当 $f_w \leq 70\%$ 时, 此时混合液的溶解能力能够使得溶质分子完全溶解, 体系维持溶质分子的单分散状态, 吸收光谱随着混合物水含量的不同几乎没有发生变化; 当 $f_w > 70\%$ 时, 随着含水量的增加, 整个吸收带开始抬升并且开始变宽, 同时发生拖尾。这是因为该种情形下, 混合液的溶解能力已经差到不能够完全溶解溶质分子, 溶质分子便以纳米聚集体的形式从溶液中形成析出。这些纳米颗粒带来的米氏散射效应会显著降低混合液透光率, 而导致吸收增强。通过动态光散射 DLS 测试(图 4)可以直接证实纳米聚集体的存在。

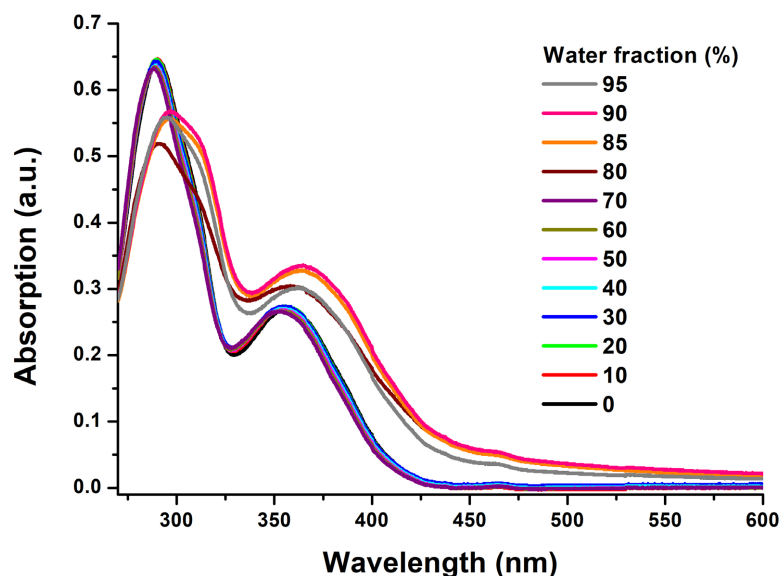


Figure 3. UV-Vis absorption spectra of TPE-PY in THF/H₂O mixed solvents with f_w of 0%~95%

图 3. 0%~95% (f_w)含水量的 THF/H₂O 混合体系中 TPE-PY 的 UV-Vis 吸收光谱

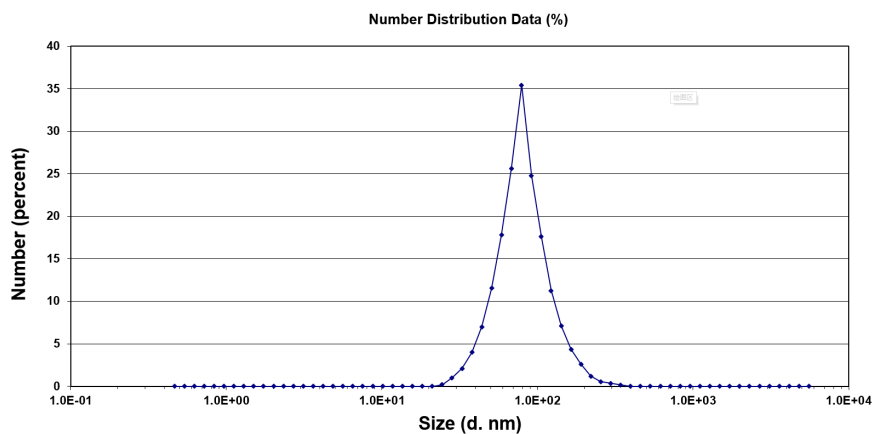


Figure 4. DLS picture of TPE-PY in a THF/H₂O mixed system with $f_w = 95\%$

图 4. $f_w = 95\%$ 的 THF/H₂O 混合体系中 TPE-PY 的 DLS 图

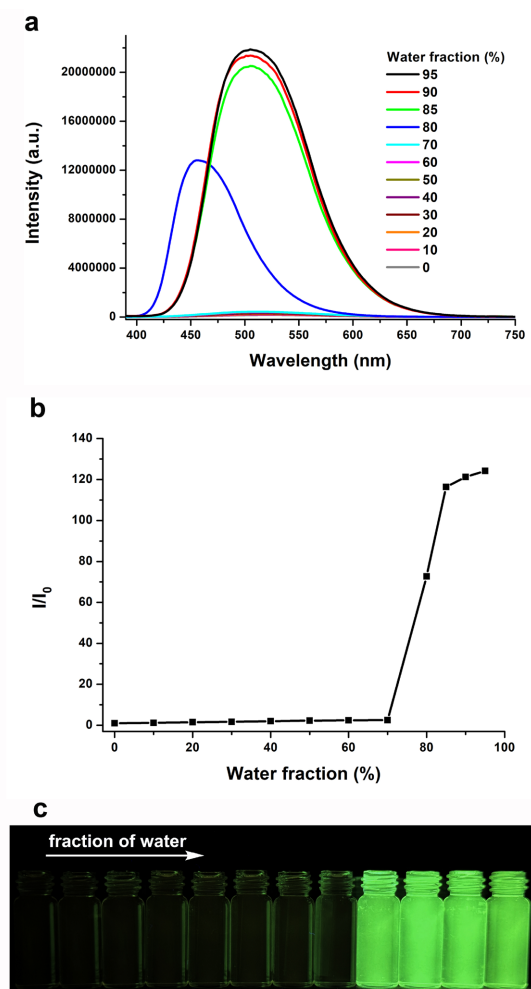


Figure 5. (a) Fluorescence spectra of molecular TPE-PY in THF-water mixtures with different water contents ($\lambda_{ex} = 365$ nm); (b) Plot of I/I_0 versus f_w for the molecule TPE-PY; (c) Fluorescence pictures of the molecule TPE-PY in THF-water mixtures with different water contents ($\lambda_{ex} = 365$ nm)

图 5. (a) 分子 TPE-PY 在不同含水量的 THF-水混合物中的荧光光谱($\lambda_{ex} = 365$ nm); (b) TPE-PY 分子的 I/I_0 与 f_w 的关系图; (c) 分子 TPE-PY 在不同含水量的混合液中的荧光图片($\lambda_{ex} = 365$ nm)

图 5(a)是 TPE-PY 在不同 f_w 的 THF-水混合溶剂中的荧光光谱。在纯 THF 溶液中, TPE-PY 只能发出极其微弱的荧光, 肉眼几乎不可见, 荧光谱线几乎为平坦的直线, 其荧光量子产率 $\Phi_f < 0.001$ 。当 f_w 低于 70% 时, 荧光强度几乎没有变化。当 $f_w \geq 70\%$ 时, TPE-PY 的荧光行为发生突变, 荧光强度随水含量增加而迅速增加。在 f_w 为 90% 时, 荧光发射强度达到最大, 为相应纯 THF 溶液的 124 倍。此时, 它的发射峰在 505 nm 处, 并且可以观察到明亮的绿色荧光(图 5(c))。以上实验现象表明 TPE-PY 拥有明显的 AIE 行为。图 5(c)中不同含水量下的荧光照片直观印证了 TPE-PY 的显著的 AIE 特性。产生这种现象的原因如下: 当 f_w 低于 70% 时, 溶剂的溶解能力足够强, TPE-PY 分子能够完全溶解形成均一溶液, 此时分子内的芳环的高速的旋转和振动能够大幅度消耗激发态分子的能量, 产生非辐射跃迁。因此, 在此情况下, 溶液的只能表现出及其微弱的荧光。相比之下, 在高水比例的混合液中, 由于溶剂的溶解能力变差, TPE-PY 分子以纳米聚集体的形式从溶液中析出。此时, 分子内芳环的旋转和振动得到抑制, 分子在激发态的能量以辐射跃迁形式释放, 非辐射跃迁通道关闭, 聚集态下分子内旋转受限(RIR 效应)及激子耦合作用协同促进了辐射跃迁通道的开启, 从而呈现出典型的 AIE 特征。

通过对初始固态粉末($\Phi_{f,aps}$)和 THF 溶液($\Phi_{f,s}$)的荧光量子产率的测量来对 TPE-PY 的 AIE 行为进行定量评价。TPE-PY 的 $\Phi_{f,aps}$ 值为 0.604, 而 $\Phi_{f,s}$ 值则 < 0.001 。我们可以看出 TPE-PY 在溶液中的发光效率显著低于初始固态粉末, 这进一步佐证了 AIE 现象的存在。通过计算, 我们得到 TPE-PY 的 AIE 因子($\alpha_{AIE} = \Phi_{f,aps}/\Phi_{f,s}$)为 > 604 。

3.2. 目标分子 TPE-PY 的 MFC 性质研究

基于 AIE 与 MFC 效应的关联性研究基础, 我们推测 TPE-PY 能够表现出 MFC 现象。为了验证这一推论, 我们系统测试了 TPE-PY 的研磨前粉末、研磨粉末及蒸气处理后粉末的固态发光行为。如图 6 所示, 经紫外光(365 nm)激发后, TPE-PY 的研磨前样品发出明亮的蓝色荧光, 发射峰出现在 467 nm。该初始粉末拥有高的固态发光能力, 其固态发光效率高达 0.604。利用玛瑙研钵中使用研杵对制备态固体进行充分研磨后即可获得研磨状态的粉末, 其荧光颜色为翠绿色, 于 513 nm 处出现相对应的最大发射峰, 相比于初始粉末的发射峰发生了 46 nm 的红移。研磨粉末的固态发光效率较初始粉末的略低, 为 0.558。以上测试结果表明 TPE-PY 拥有高对比度的 MFC 性能。

此外, MFC 材料的可逆性也是关键的衡量标准。将 TPE-PY 的研磨后固体置于 DCM 蒸气环境中处理 30 s 后, 固体颜色由黄绿色恢复至初始的蓝色, 对应的发射光谱特征与初始粉末的高度吻合(图 6(a))。经历连续机械研磨 - 蒸气熏蒸循环后, 未出现荧光信号衰减现象(图 6(c)), 这证实 TPE-PY 的机械力致变色荧光响应具备优异的可逆稳定性。进一步探究 TPE-PY 的研磨粉末在溶剂蒸气中的恢复性发现, 当研磨样品暴露于甲醇、乙酸乙酯和 THF 等溶剂蒸气中时, 荧光恢复程度显著低于 DCM 蒸气的熏蒸效果, 表明蒸气熏蒸过程存在溶剂选择性作用机制。

基于 TPE-PY 的可逆的 MFC 特性, 我们开发了一种能够通过交替的机械力刺激书写和熏蒸过程来存储信息的纸张。通过机械力书写与 DCM 蒸气熏蒸交替作用实现信息编码与擦除功能。具体而言, 将 TPE-PY 粉末通过甲醇悬浮液均匀负载于滤纸基底, 制备出显示蓝色荧光的智能载体。如图 7 所示, 当在纸张上书写“B”字母时, 黄绿色的字迹与蓝色背景形成鲜明对比, 字迹在自然环境条件下可稳定维持 30 天以上。经 DCM 蒸气处理 30 s 后, 字迹完全消隐, 载体恢复初始荧光状态, 循环使用次数超过 10 次仍保持性能稳定, 验证了该材料在可擦写信息存储领域的应用潜力。

为了揭示 TPE-PY 的 MFC 行为产生的机制, 我们通过 PXRD 对其初始态、研磨态及熏蒸粉末进行了分析。如图 8 所示, 原始样品的 PXRD 图谱可以观察到显著锐利的衍射峰, 证明了在 TPE-PY 的初始样品中分子具有长程有序的晶体结构; 经机械研磨处理后, 所得到的研磨粉末的衍射峰几乎消失, 这证

实外力作用下破坏了有序的晶态结构，使其向无序的无定形态转变。值得注意的是，将研磨粉末经 DCM 蒸气处理 30 s 后，与初始粉末几乎一样的衍射峰重新出现，这说明溶剂蒸气熏蒸过程可有效重构晶态分子排列。结合上述结果，TPE-PY 的 MFC 行为源于外力刺激下分子在有序的晶态和无序的无定形态之间的相转变。即机械力研磨 - 溶剂蒸气熏蒸操作可实现分子在晶态与无定形态之间进行可逆转变，相应地实现荧光信号的可逆切换。

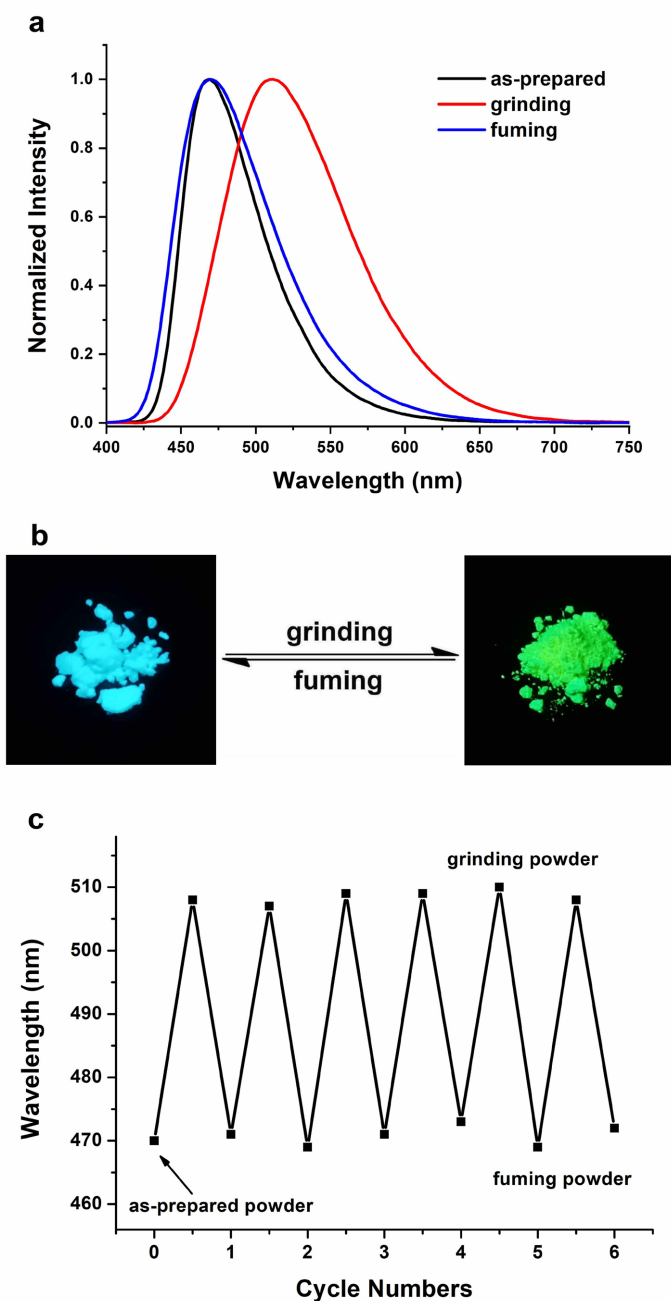


Figure 6. Normalized PL spectra (a, $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$), fluorescence images (b) and emission peaks during the grinding-vaporization cycle treatment process (c) of TPE-PY in three diverse states (original, ground and fumed)

图 6. 分子 TPE-PY 在三种不同状态(制备、研磨后和 DCM 蒸气处理)下的归一化 PL 光谱(a, $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$)、荧光图像 (b) 和研磨 - 熏蒸循环处理过程中的发射峰值(c)

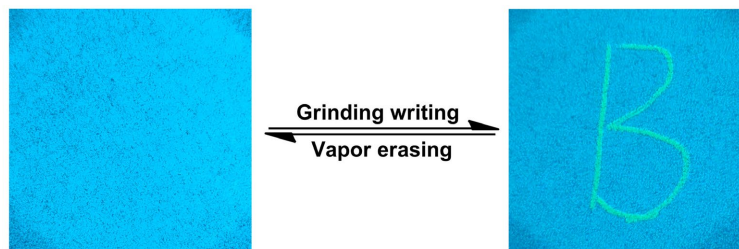


Figure 7. Photographs of TPE-PY under UV light for inkless writing/erasing cycles
图 7. 在紫外光下 TPE-PY 的无墨书写/擦除循环照片

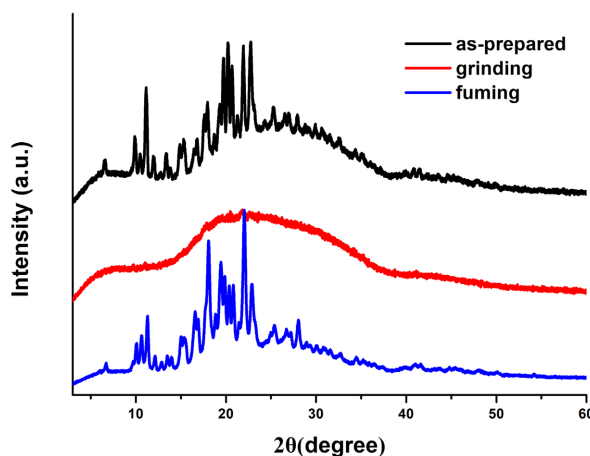


Figure 8. PXRD plots of TPE-PY solid powders in three various solid states (original, ground and fumed)
图 8. TPE-PY 在三种不同固体状态(初始、研磨和熏蒸)下固态粉末的 PXRD 衍射图谱

为了进一步探究机械力研磨作用对 TPE-PY 的固态粉末样品的荧光衰减行为的影响, 我们对其初始和研磨粉末的荧光寿命进行了测试, 得到了时间分辨发射光谱(图 9), 相应数据归纳于表 1 中。我们可以看出, 在荧光衰减过程中, TPE-PY 的初始和研磨粉末样品都表现出三种不同的弛豫途径, 这种多重寿命的存在意味着时间分辨的 PL 光谱是由来自不同 π -共轭长度[18]区域的单独发射组成的。对应的 TPE-PY 的研磨前固体, 不同的路径对初始和研磨固体样品起着不同的主导作用[15]。第一条弛豫途径是主要的衰变途径, 对应地加权因子(A_1)为 0.42。然而, 对于它的研磨粉末, 虽然主要的衰变途径依然是第一条路径, 但 A_1 值却发生了上升, 增加至 0.63, 较初始粉末的 A_1 发生了明显的变化。TPE-PY 的初始粉末的加权平均寿命($\langle\tau\rangle$)为 2.51 ns。研磨后, 得到的研磨固态粉末的荧光寿命发生了延长, 为 4.44 ns。我们认为研磨前后固态样品的荧光寿命的这些变化归因于研磨过程引起的分子构象和堆积状态的改变[19]。

为探究 TPE-PY 的研磨前样品在机械力研磨后荧光光谱发生红移的原因, 我们对比分析了其初始与研磨固态粉末的固态紫外-可见吸收光谱[16]。用紫外-可见漫反射光谱对样品的固态吸收性质进行了表征。如图 10 所示, TPE-PY 的原始固体在 435 nm 处表现出最大吸收, 吸收带的红移以及变宽和拖尾, 主要归因于初始粉末的松散晶体堆叠结构被破坏而导致产生非晶相。在晶态结构被破坏的过程中, 分子从晶格中脱离出来, 同时释放出扭曲应变。收峰, 相比于初始粉末的吸收峰, 它的研磨后样品的吸收峰出现在 452 nm, 研磨粉末的发生了 17 nm 的谱带红移, 同时伴随着吸收带的变宽和拖尾。外力刺激下, 吸收带的红移以及变宽和拖尾, 主要归因于初始粉末的松散晶体堆叠结构被破坏而导致产生非晶相。在晶态结构被破坏的过程中, 分子从晶格中脱离出来同时释放出扭曲应变。具有较大扭转角的分

子会发生构象变化，特别是芳香基团旋转到更平行于分子平面的位置，从而延长 π -共轭长度[18]。此外，平面化的分子构象有助于在聚集体内更紧凑的排列，从而加强 π - π 相互作用，增加相邻分子之间的轨道重叠，并增强激子耦合[20] [21]。由延长的 π -共轭长度、增强的 π - π 相互作用[22]以及升高的激子耦合和相邻分子之间的轨道重叠共同驱动的带隙减小，解释了在发射光谱中所观察到的光谱带的显著红移。

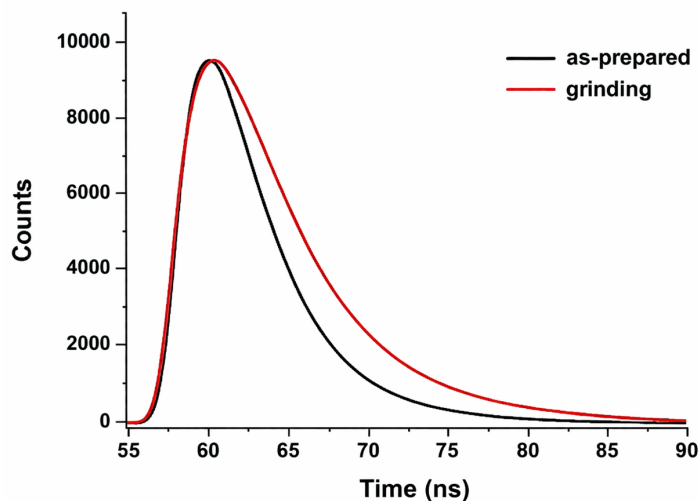


Figure 9. The fluorescence decay curves of the initial and ground powders for TPE-PY
图 9. TPE-PY 的初始和研磨粉末的荧光衰减曲线

Table 1. The fluorescence decay parameters of the initial and ground powders of TPE-PY

表 1. TPE-PY 的初始和研磨粉末的荧光衰减参数

Sample	τ_1 (ns) ^a	A_1 ^b	τ_2 (ns) ^a	A_2 ^b	τ_3 (ns) ^a	A_3 ^b	$\langle\tau\rangle$ (ns) ^c
As-prepared	2.51	0.42	2.51	0.41	2.50	0.17	2.51
Ground	4.21	0.63	4.22	0.32	8.77	0.05	4.44

^a Fluorescence lifetime. ^b Fractional contribution. ^c Weighted mean lifetime.

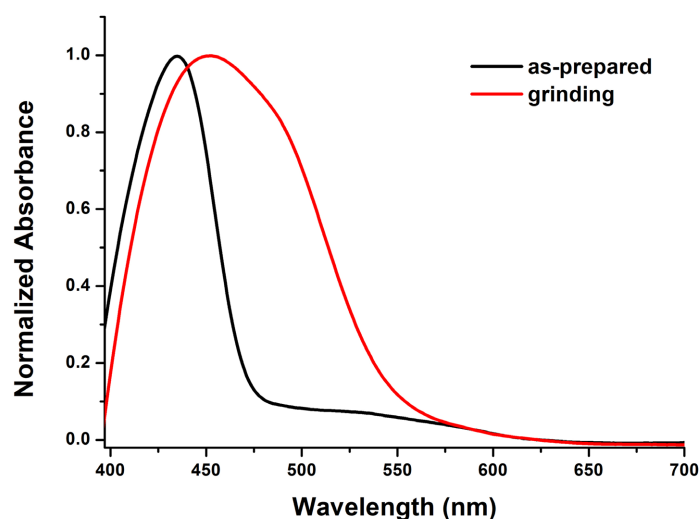


Figure 10. Normalized UV-Vis absorption spectra of the initial and ground powders for TPE-PY
图 10. TPE-PY 的初始和研磨粉末的归一化固态紫外 - 可见吸收光谱

4. 小结

本文将吡啶与 TPE 基元相结合构建了 AIE 型 MFC 分子 TPE-PY。TPE 单元的存在赋予该分子高度扭曲的空间构象, 这诱使 TPE-PY 表现出良好的固态发光效率、显著的 AIE 行为和高对比的 MFC 性能。TPE-PY 的固态发光效率达到 0.604, AIE 因子 >604 。经过机械力研磨处理, TPE-PY 的固态粉末的发射峰从 467 nm 红移至 513 nm, 红移幅度达到了 46 nm, 同时其固态发光效率发生了略微降低, 为 0.558。相应的荧光颜色由蓝色转变为黄绿色。TPE-PY 的机械力刺激荧光响应行为源于外力诱导的分子在晶态和非晶态之间的相变过程。外力刺激下 TPE-PY 的固态粉末的 PL 光谱发生红移的来源于延长的 π -共轭长度、增强的 π - π 相互作用以及升高的激子耦合和相邻分子之间的轨道重叠共同驱动的带隙减小。本工作作为开发基于 TPE 单元的高对比度、可逆型机械力荧光响应发光材料提供了分子设计策略。

基金项目

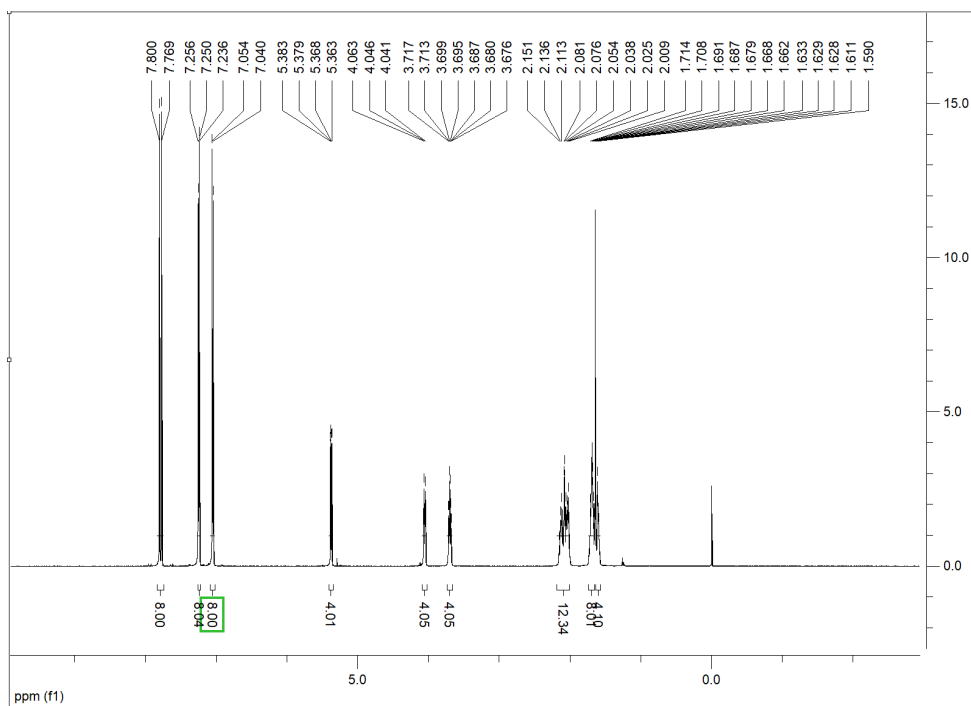
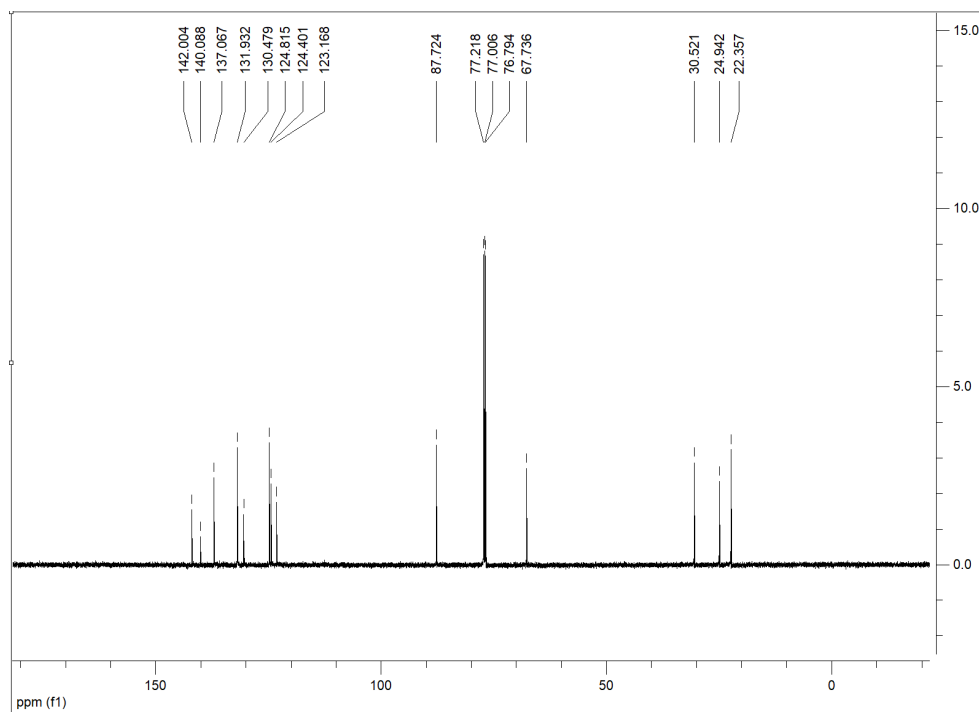
国家自然科学基金(项目批准号: 22565026 和 22265026), 青海省科技厅重点研发与转化计划科技国际合作专项(项目批准号: 2023-HZ-804)。

参考文献

- [1] Luo, J., Xie, Z., Lam, J.W.Y., Cheng, L., Tang, B.Z., Chen, H., *et al.* (2001) Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1,2,3,4,5-Pentaphenylsilole. *Chemical Communications*, **18**, 1740-1741. <https://doi.org/10.1039/b105159h>
- [2] Sun, K., Tang, W., Wu, M., Yang, Y., Shao, Y., Gong, T., *et al.* (2025) Photopolymerization Initiated by Aggregation-Induced Emission (AIE) Dyes: Towards Design of Fluorescent Photocatalysts with Hybridized Excited State. *European Polymer Journal*, **226**, Article 113750. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.113750>
- [3] Zhu, W., Wang, J., Lei, K., Yan, X., Xu, J., Liu, S., *et al.* (2025) Leading Edge Biosensing Applications Based on AIE Technology. *Biosensors and Bioelectronics*, **271**, Article 116953. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116953>
- [4] Xue, P., Yao, B., Liu, X., Sun, J., Gong, P., Zhang, Z., *et al.* (2015) Reversible Mechanochromic Luminescence of Phenothiazine-Based 10,10'-Bianthracene Derivatives with Different Lengths of Alkyl Chains. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 1018-1025. <https://doi.org/10.1039/c4tc02126f>
- [5] Zhao, F., Sun, T., Wang, Y., Yang, W. and Zhan, Y. (2021) Donor-Acceptor Type Π -Conjugated Diphenylsulfone Derivatives Showing Diverse Fluorescence Response to Mechanical Force. *Dyes and Pigments*, **194**, Article 109542. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109542>
- [6] Zhu, J.Y., Li, C.X., Chen, P.Z., *et al.* (2020) A Polymorphic Fluorescent Material with Strong Solid State Emission and Multi-Stimuli-Responsive Properties. *Materials Chemistry Frontiers*, **4**, 176-181. <https://doi.org/10.1039/c9qm00518h>
- [7] Meng, X., Qi, G., Li, X., Wang, Z., Wang, K., Zou, B., *et al.* (2016) Spiropyran-Based Multi-Colored Switching Tuned by Pressure and Mechanical Grinding. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 7584-7588. <https://doi.org/10.1039/c6tc02578a>
- [8] Xue, P., Zhang, T. and Han, Y. (2019) Multicolour-and High-Colour-Contrast Switching in Response to Force and Acid Vapour by Introducing an Asymmetric D- π -A- π -D Structure. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 9537-9544. <https://doi.org/10.1039/c9tc03257f>
- [9] Liu, Z., Zhang, K., Sun, Q., Zhang, Z., Tang, L., Xue, S., *et al.* (2018) Synthesis and Remarkable Mechano and Thermo-Hypsochromic Luminescence of a New Type of DPP-Based Derivative. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 1377-1383. <https://doi.org/10.1039/c7tc04698g>
- [10] Mei, J., Leung, N.L.C., Kwok, R.T.K., Lam, J.W.Y. and Tang, B.Z. (2015) Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar. *Chemical Reviews*, **115**, 11718-11940. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00263>
- [11] Xu, D., Wang, Y., Li, L., Zhou, H. and Liu, X. (2020) Aggregation-Induced Enhanced Emission-Type Cruciform Lumiphore Constructed by Carbazole Exhibiting Mechanical Force-Induced Luminescent Enhancement and Chromism. *RSC Advances*, **10**, 12025-12034. <https://doi.org/10.1039/d0ra00283f>
- [12] Bu, F., Duan, R., Xie, Y., Yi, Y., Peng, Q., Hu, R., *et al.* (2015) Unusual Aggregation-Induced Emission of a Coumarin Derivative as a Result of the Restriction of an Intramolecular Twisting Motion. *Angewandte Chemie*, **127**, 14700-14705. <https://doi.org/10.1002/ange.201506782>
- [13] Huang, M., Lu, H., Wang, K., Liu, B., Wang, M., Qiao, X., *et al.* (2021) A Facile Design of Azaanthracene Derivatives:

- ACQ-AIE Conversion and Blue-Shifted Mechanofluorochromic Emission. *Dyes and Pigments*, **186**, Article 108992. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108992>
- [14] Ye, Z. and Ouyang, D. (2021) Prediction of Small-Molecule Compound Solubility in Organic Solvents by Machine Learning Algorithms. *Journal of Cheminformatics*, **13**, Article No. 98. <https://doi.org/10.1186/s13321-021-00575-3>
- [15] Honda, T., Namiki, H., Nagase, H. and Mizutani, H. (2003) Total Synthesis of an Indolizidine Alkaloid, (+)-Ipalbidine, by Means of an Intramolecular McMurry Coupling Reaction. *Arkivoc*, **2003**, 188-198. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0004.819>
- [16] Schreivogel, A., Maurer, J., Winter, R., Baro, A. and Laschat, S. (2006) Synthesis and Electrochemical Properties of Tetrasubstituted Tetraphenylethenes. *European Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 3395-3404. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600123>
- [17] Yu, T., Yao, H., Liu, H., Zhu, S. and Guan, S. (2024) High-Performance Transmissive-to-Black Electrochromism Derived from Diphenylamine-Based Polyimides with Tetraphenylethylene as Bridging Units. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 1877-1887. <https://doi.org/10.1039/d3tc03624c>
- [18] Hsiao, T.S., Chen, T.L., Chien, W.L., *et al.* (2014) Molecular Design for the Highly-Sensitive Piezochromic Fluorophores with Tri-Armed Framework Containing Triphenyl-Quinoline Moiety. *Dyes and Pigments*, **103**, 161-167. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.11.016>
- [19] Ongungal, R.M., Sivadas, A.P., Kumar, N.S.S., Menon, S. and Das, S. (2016) Self-Assembly and Mechanochromic Luminescence Switching of Trifluoromethyl Substituted 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 9588-9597. <https://doi.org/10.1039/c6tc02924h>
- [20] Telfer, S.G., McLean, T.M. and Waterland, M.R. (2011) Exciton Coupling in Coordination Compounds. *Dalton Transactions*, **40**, 3097-3108. <https://doi.org/10.1039/c0dt01226b>
- [21] Cao, E., Lin, W., Sun, M., Liang, W. and Song, Y. (2017) Exciton-Plasmon Coupling Interactions: From Principle to Applications. *Nanophotonics*, **7**, 145-167. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>
- [22] Dong, Y., Xu, B., Zhang, J., Tan, X., Wang, L., Chen, J., *et al.* (2012) Piezochromic Luminescence Based on the Molecular Aggregation of 9,10-bis((e)-2-(pyrid-2-yl)vinyl)anthracene. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 10782-10785. <https://doi.org/10.1002/anie.201204660>

附录

Figure S1. TPE-PY 的 ^1H NMR (600 MHz)谱图图 S1. ^1H NMR (600 MHz) spectrum of TPE-PYFigure S2. TPE-PY 的 ^{13}C NMR (150 MHz)谱图图 S2. ^{13}C NMR (150 MHz) spectrum of TPE-PY

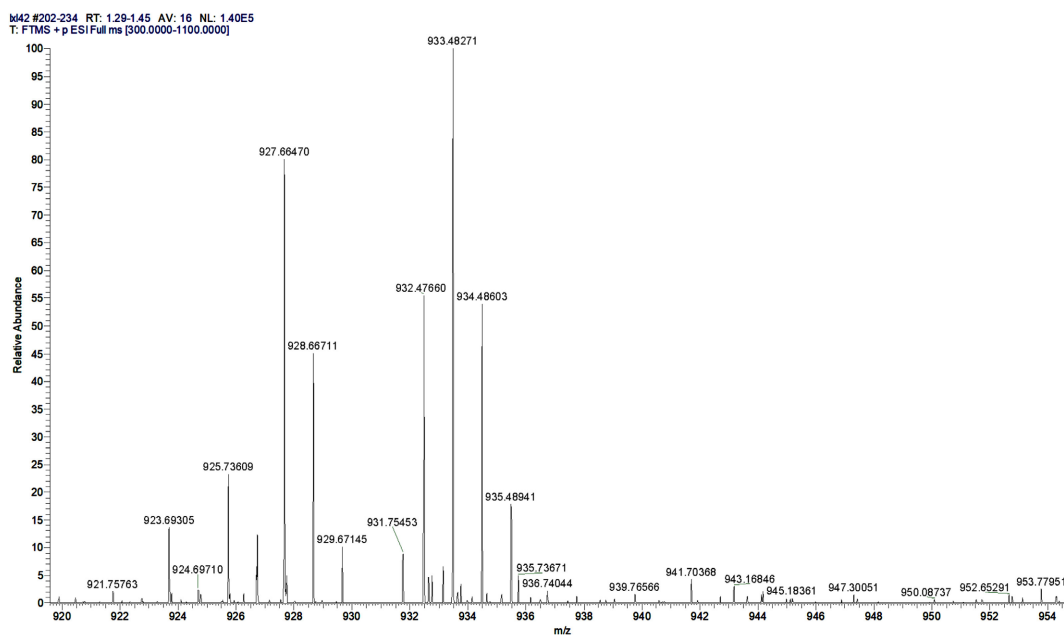


Figure S3. TPE-PY 的 MALDI/TOF 质谱图
图 S3. MALDI/TOF MS spectrum of TPE-PY