

# 固体三芳基硼-相变材料可调比率荧光温度计

刘玄, 陈启佩, 欧静梅, 侯健

(湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

**摘要** 温度响应相变材料(PCMs)的微区黏度和自由体积等性质在熔点附近会发生可逆且快速的变化, 这种变化可以放大荧光探针的响应性. 本文合成了2个对高黏度具有比率响应发光的新型三芳基硼化合物4-(1-[4-[双(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)硼烷基]-2,3,5,6-四甲基苯基]哌啶-4-基)吗啉(MPDB1)和4,4'-([[(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)硼烷二基]双(2,3,5,6-四甲基-4,1-亚苯基)]双(哌啶-1,4-二基))二吗啉(MPDB2), 并将其与相变材料结合, 制备了高灵敏度比率荧光温度计. 由于化合物的高黏度响应性质, 其在相变材料中的温度荧光响应范围低于体系熔点, 因此得到在量程范围内为纯固体的相变材料荧光温度计, 具有良好的加工性. 作为黏度探针, 一取代的MPDB1的荧光响应范围为100~3000 mPa·s, 灵敏度高; 而二取代的MPDB2则在100~46000 mPa·s的黏度区域有荧光响应, 覆盖范围广. 作为温度探针, MPDB1-聚乙二醇20000(PEG20000)体系的荧光温度响应区间为-10~50 °C, 最大相对灵敏度( $S_r$ )为3.5%(10 °C), 绝对灵敏度( $S_a$ )为4.6%(30 °C), 灵敏度较高, 且其温度测量范围可以通过取代基数目和选用不同熔点的聚乙二醇介质调整, 具有较强的适用性.

**关键词** 分子内电荷转移; 比率荧光温度计; 相变材料; 三芳基硼; 可调温度测量范围

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240189

## Solid Tunable Ratiometric Fluorescence Thermometers Based on Triarylboron-Phase Change Materials

LIU Xuan<sup>1\*</sup>, CHEN Qipei, OU Jingmei<sup>\*</sup>, HOU Jian

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

**Abstract** Microregion viscosity and free volume of phase change materials (PCMs) undergo reversible and rapid changes near the melting point, which can amplify the responses of fluorescent probes. In this study, two novel triarylborons, 4-(1-[4-[bis(4-bromo-2,3,5,6-tetramethylphenyl)boraneyl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl]piperidin-4-yl)morpholine (MPDB1) and 4,4'-([[(4-bromo-2,3,5,6-tetramethylphenyl)boranediyl]bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylene)]bis(piperidine-1,4-diyl))dimorpholine (MPDB2), with ratiometric-responsive fluorescence to high viscosity were synthesized and then combined with PCMs, thus high-sensitivity ratiometric fluorescence thermometers were prepared. Due to the compounds' rare high viscosity responsiveness, the temperature fluorescence response ranges in the PCMs are lower than their melting point, thus producing pure solid-state PCMs fluorescent thermometers with better processability. As viscosity probes, the fluorescence of the mono-substituted compound MPDB1 shows a ratiometric response range of 100—3000 mPa·s with high sensitivity, while the fluorescence of the compound MPDB2 responds from 100 to 46000 mPa·s, covering a wider range. As temperature probes, the fluorescence temperature response range of the MPDB1-polyethylene glycol 20000(PEG20000) system is -10—50 °C, with

收稿日期: 2024-04-15. 网络首发日期: 2024-07-03.

联系人简介: 刘玄, 男, 博士, 副教授, 主要从事有机及高分子光物理和光化学方面的研究. E-mail: 1060135@hust.edu.cn

欧静梅, 女, 硕士, 助理工程师, 主要从事有机合成方面的研究. E-mail: 1007924398@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21703062)和湖南省普通高等学校教学改革研究项目(批准号: 2023JGYB194)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21703062) and the Teaching Reform Innovation Programs of Higher Education Institutions of Hunan Province, China(No.2023JGYB194).

a high maximum relative sensitivity of 3.5% ( $S_r$ , 10 °C) and absolute sensitivity of 4.6% ( $S_a$ , 30 °C). Also, the temperature measurement range of these thermometers can be adjusted by changing the number of substituents and selecting PEG substrates with different melting points, rendering better applicability.

**Keywords** Intramolecular charge-transfer; Ratiometric fluorescence thermometer; Phase change material; Triarylboron; Tunable temperature measurement range

比率荧光温度计具有高灵敏度、高空间分辨率及即时响应等特性,对光漂白、浓度分布不均和发光强度波动等因素具有抗干扰性,准确度高.这些特点使其能在可穿戴设备、流体、细胞内及复杂表面的微米/纳米微区进行测量,得到的数据对于理解化学反应、物理学、生物学过程都至关重要.而传统温度计由于本身内在原理的限制而难以用于以上环境<sup>[1,2]</sup>.可用于温度测量的发光材料主要包括有机染料<sup>[3-8]</sup>、聚合物<sup>[9-16]</sup>、蛋白质<sup>[17]</sup>、掺杂过渡金属<sup>[18]</sup>和三价镧系金属离子( $\text{Ln}^{3+}$ )的金属有机框架(MOF)材料<sup>[19,20]</sup>及碳点等<sup>[21]</sup>.以相变材料(PCMs)为基底的荧光温度计最近受到了关注,这是因为相变材料的聚集态和微区黏度对温度变化有可逆和快速的响应,可以提高荧光温度计的灵敏度.将分子转子或有荧光聚集效应的发光物质分散在特定的PCMs中,其发光会随着PCMs内部微区性质的改变而发生变化,得到灵敏度很高的荧光温度响应体系.这些分子通常具有两个激发态,它们的发光强度区别很大,随着黏度的增大,分子扭转受到限制,限制了其中一种激发态构象,因此发光发生了明显变化.该类体系通常是强度变化型的,抗干扰性较差.而且相变材料荧光温度计虽然具有高灵敏度,但在其量程内,体系由固态变为液态,难以在可穿戴设备及液相环境中实际应用,限制了其适用性<sup>[22-25]</sup>.

本课题组<sup>[26-31]</sup>合成了一系列三芳基硼化合物,与其它分子转子不同,该类化合物没有局域(LE)激发态,而是具有分子内电荷转移激发态(ICT)以及扭曲分子内电荷转移激发态(TICT),这两个激发态在不同波长均有较强的发光,使该类化合物在各种条件下的整体量子效率都较高.本文在保留ICT/TICT双发光激发态的基础上,合成了激发态布居对高黏度有比率响应的三芳基硼荧光分子4-(1-{4-[双(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)硼烷基]-2,3,5,6-四甲基苯基}哌啶-4-基)吗啉(MPDB1)和4,4-({[4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)硼烷二基]双(2,3,5,6-四甲基-4,1-亚苯基)}双(哌啶-1,4-二基))二吗啉(MPDB2).通过调整取代基的数目,还可以调整黏度响应的范围.MPDB1的荧光黏度响应范围为100~3000 mPa·s,而MPDB2的荧光黏度响应范围为100~46000 mPa·s.由于其高黏度响应性质,在相变材料中,其响应光谱会在达到熔点之前完成转变,因此能得到全固态的荧光温度计,与固/液相变的PCMs温度计相比具有更好的加工性.MPDB1-聚乙二醇20000(MPDB1-PEG20000)和MPDB2-聚乙二醇20000(MPDB2-PEG20000)的荧光温度响应范围分别是-10~50 °C和-20~50 °C,MPDB1-聚乙二醇1000(MPDB1-PEG1000)和MPDB1-聚乙二醇400(MPDB1-PEG400)的荧光温度响应范围分别为-30~20 °C和-50~0 °C,响应范围能通过改变取代基数量和替换不同熔点的PCMs基底来调整.该系列荧光温度计可通过两个不同波长处的发光强度比率来测量温度,MPDB1-PEG20000和MPDB2-PEG20000 PEM的最大相对灵敏度( $S_r$ )分别为3.5%(10 °C)和3.3%(10 °C),绝对灵敏度( $S_a$ )分别为4.6%(30 °C)和5.0%(50 °C),而其它类型纯固态荧光温度计的最大相对灵敏度通常不超过2%.此外,该系列荧光温度计还能通过颜色变化来测量温度,为适用于不同需要的高准确度、高灵敏度荧光温度计的设计提供了新体系.

## 1 实验部分

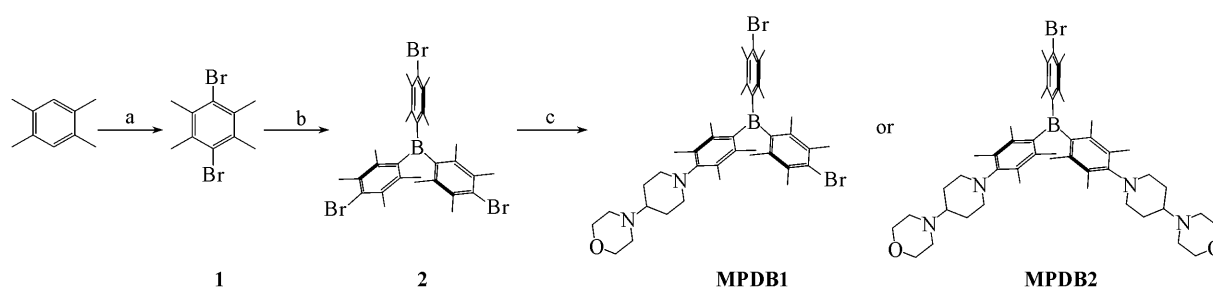
### 1.1 试剂与仪器

溴素、甲苯、正丁基锂(*n*-BuLi)、三氟化硼乙醚( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )、叔丁醇钠( $\text{NaOt-Bu}$ )、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) [ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ]、1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦(BINAP)、4-吗啉哌啶、聚乙二醇20000(PEG20000)、聚乙二醇1000(PEG1000)、聚乙二醇400(PEG400)、甘油、二乙二醇二甲醚和二苯酮,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正己烷、乙醚、乙酸乙酯(EA)、四氢呋喃、甲醇和乙腈,色谱纯,北京伊诺凯科技有限公司.化学合成用的试剂均在使用前根据标准程序进行净化或蒸馏.

UV-2550型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计,日本Shimadzu公司;F-4500型荧光光谱仪,日本Hitachi公司;HCS型加热冷却台,美国Instec公司;Bruker BIFLEX III型质谱仪(MS)和Bruker AV-500(500 MHz)型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司;WNMR-I 400(400 MHz)型核磁共振波谱仪(NMR),武汉中科牛津波谱技术有限公司;Carlo Erba 1106型元素分析仪,意大利Carlo Erba Reagent公司。

## 1.2 实验过程

MPDB1和MPDB2的合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis routes of MPDB1 and MPDB2

a.  $\text{Br}_2$ , Al,  $\text{CCl}_4$ ; b.  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , argon shield; c. 4-morpholinopiperidine, tris(dibenzylideneacetone) dipalladium(0), 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalene, sodium *tert*-butoxide, methylbenzene, argon shield.

### 1.2.1 MPDB1的合成 参照文献[32]方法合成化合物1和2。

在Ar气保护下,将0.144 g(1.5 mmol) NaOt-Bu、15 mL 甲苯、0.0187 g(0.03 mmol) BINAP和13.7 mg(0.015 mmol)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 加入三口烧瓶中,搅拌15 min后,加入647 mg(1.0 mmol)化合物2和221 mg(1.3 mmol)4-吗啉哌啶,于 $90^\circ\text{C}$ 搅拌12 h。向所得溶液中加入过量的二氯甲烷后,用水洗涤,用无水硫酸镁干燥,并用硅胶柱( $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=5:1$ )纯化,得到浅黄色固体121.0 mg,产率16%。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.70(s, 4H), 3.14(dd,  $J=17.4, 9.9$  Hz, 2H), 2.93(d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 2.57(s, 4H), 2.26(s, 8H), 2.14~2.02(m, 7H), 1.97(s, 4H), 1.92(d,  $J=5.6$  Hz, 8H), 1.82(d,  $J=14.2$  Hz, 10H), 1.59~1.19(m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 137.16, 137.08, 136.99, 136.86, 133.56, 132.56, 130.85, 67.15, 63.09, 49.90, 29.73, 29.41, 21.40, 21.23, 20.98, 20.30, 16.21, 14.97; 飞行时间质谱(MALDI-TOF MS),  $m/z$ : 737.3;  $\text{C}_{39}\text{H}_{55}\text{BBr}_2\text{N}_2\text{O}$ 元素分析计算值(% , 实测值): C 63.60(63.58), H 7.25(7.23), N 3.80(3.79), O 2.17(2.16)。

1.2.2 MPDB2的合成 在Ar气保护下,将288 mg(3.0 mmol) NaOt-Bu、15 mL 甲苯、37.4 mg(0.06 mmol) BINAP和27.4 mg(0.03 mmol)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 加入三口烧瓶中,搅拌15 min后,加入647 mg(1.0 mmol)化合物2和442 mg(2.6 mmol)4-吗啉哌啶,于 $90^\circ\text{C}$ 搅拌24 h。向所得溶液加入过量的二氯甲烷后,用水洗涤,用无水硫酸镁干燥,并用硅胶柱( $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=8:2$ )纯化。得到浅黄色固体163.0 mg,产率19%。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.70(s, 8H), 3.15(dd,  $J=19.1, 10.4$  Hz, 4H), 2.93(m, 4H), 2.56(s, 8H), 2.26(s, 4H), 2.17~2.06(m, 10H), 1.96(s, 4H), 1.91(s, 4H), 1.81(d,  $J=7.4$  Hz, 16H), 1.58~1.18(m, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 150.00, 149.00, 146.72, 137.11, 136.87, 136.64, 132.34, 130.44, 67.36, 62.96, 50.01, 49.79, 29.58, 20.96, 20.69, 20.55, 20.04, 19.92, 16.17, 14.93; MALDI-TOF MS,  $m/z$ : 827.5;  $\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{BBr}_2\text{N}_4\text{O}_2$ 元素分析计算值(% , 实测值): C 69.81(69.79), H 8.54(8.53), N 6.78(6.77), O 3.87(3.86)。

1.2.3 荧光性质表征 配制MPDB1和MPDB2的正己烷、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲醇以及乙腈溶液作为测试样品,浓度均为 $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,在紫外-可见分光光度计上测试吸收光谱,在荧光光谱仪上测试发射光谱(激发波长为340 nm),激发和发射的狭缝宽度均为5 nm。以硫酸奎宁硫酸溶液(0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\Phi_f=0.546$ )作标准物质计算荧光量子效率。

1.2.4 MPDB1和MPDB2的荧光黏度响应测试 配制浓度为 $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L的MPDB1和MPDB2的甲醇和甘油溶液。将相同浓度的甲醇和甘油溶液按不同比例混合,分别得到甘油溶液体积分数分别为

100%, 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10% 和 0 的 MPDB1 和 MPDB2 的甘油/甲醇溶液, 浓度均为  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L. 使用 HCS 型冷热台控制样品温度, 达到 20 °C 和 -10 °C 时, 使用荧光分光光度计实时测试荧光光谱.

1.2.5 MPDB1-PEG 和 MPDB2-PEG 的荧光温度响应测试 加热融化 PEG20000, PEG1000 和 PEG400, 并配制其 MPDB1 和 MPDB2 溶液, 浓度为  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/L. 冷却后凝固得到相应的固体荧光温度响应材料. 使用 HCS 型冷热台控制样品温度, 从 -50 °C 升温到 60 °C, 温度间隔为 10 °C, 使用荧光分光光度计实时测试荧光光谱. 将配制好的 MPDB1-PEG20000, MPDB2-PEG20000, MPDB1-PEG1000, MPDB1-PEG400 加热融化, 倒入硅胶模具冷却凝固制成器件, 将器件放置在不同温度的环境中, 用紫外灯照射并拍照识别颜色变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MPDB1 和 MPDB2 的设计与合成

为了能在固体相变材料中表现出温度响应性荧光, 设计合成的新型三芳基硼化合物需要具有双发光分子内电荷转移激发态以及合适大小和数目的给电子取代基以得到黏度响应范围恰当的化合物. 首先, 使化合物具有 B 原子-四甲苯-N 原子共轭结构, 以具有空 *p* 轨道的 B 原子作为电子受体, 具有孤对电子的 N 原子作为电子给体, 从而保留其特殊的双发光分子内电荷转移激发态; 3 个四甲苯取代基的 6 个甲基覆盖在 B 原子周围, Lewis 酸难以与硼原子结合, 使分子的发光在各种环境下保持稳定. 其次, 减少给电子取代基数目, 可以降低限制取代基扭转的难度, 使黏度响应的范围变窄, 提高灵敏度. 第三, 选择大小合适的给电子取代基, 得到黏度响应范围较高的化合物, 其与 PCMs 组合后, 荧光响应范围可在 PCMs 熔点以下. 本文选择位阻较大的 4-吗啉哌啶作为取代基, 并合成了一取代的化合物 MPDB1 和二取代的化合物 MPDB2.

### 2.2 MPDB1 和 MPDB2 的光物理性质

图 1 示出 MPDB1 和 MPDB2 在正己烷、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲醇及乙腈等 6 种不同极性溶剂中的吸收和发光光谱, 光物理数据如图 S1 和表 S1 (见本文支持信息) 所示. 从吸收光谱可以看出,

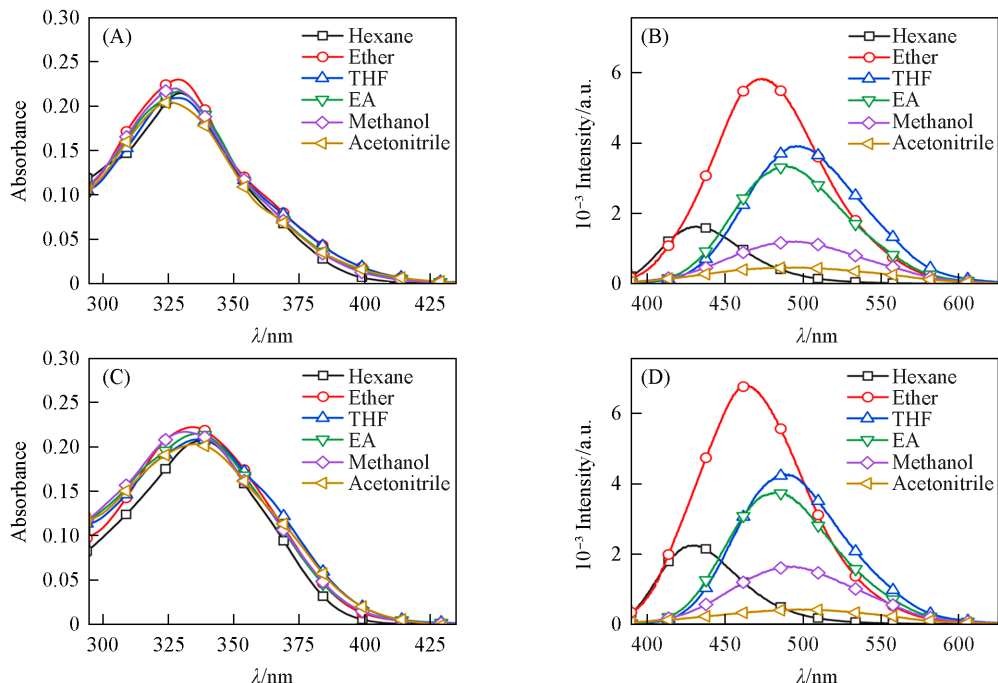


Fig. 1 Absorption spectra(A, C) and fluorescence spectra(B, D) of MPDB1(A, B) and MPDB2(C, D) in hexane, ether, EA, THF, methanol and acetonitrile

$c_{\text{MPDB1}} = c_{\text{MPDB2}} = 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L. (B, D)  $\lambda_{\text{ex}} = 340$  nm.

MPDB1 和 MPDB2 的吸收峰几乎不受溶剂极性的影响, 均在 340 nm 左右有一个宽峰, 因此激发光波长选择 340 nm. 与吸收光谱不同的是, 发射光谱受溶剂极性的影响较大, 随溶剂极性的增加发生较明显的红移. MPDB1 在正己烷中的荧光发射峰位于 431 nm, 而在乙腈中的发射峰位于 496 nm, 发生了 65 nm 的红移. 这是分子内电荷转移激发态发光的典型表现, 其激发态极性较基态更大, 能被高极性溶剂更好地稳定下来, 使能隙变小, 发光红移. 化合物在不同极性溶剂中发光量子效率区别明显, 在醚类中发光最强, 而在低极性的正己烷和高极性的甲醇中发光较弱. MPDB1 和 MPDB2 在各种溶剂中的发光强度都可以被仪器准确记录, 因此可用作荧光探针.

### 2.3 MPDB 的黏度响应

根据本课题组之前的研究, 该类化合物具有 ICT 和 TICT, 其中 ICT 态能量较高, 在短波长处发光; 而 TICT 态能量较低, 在长波长处发光. 但 TICT 激发态的形成需要发光分子构象发生改变, 在高黏度介质中, 构象改变的能垒增加, 难以形成 TICT 激发态构象, 其发光占比降低, 导致光谱发生改变. 因此, MPDB 化合物的荧光具有黏度响应性. 将化合物溶解在甘油/甲醇体系中, 通过调整甘油/甲醇的比例来观察化合物在不同黏度环境中的发光变化, 荧光光谱如图 S2 (见本文支持信息) 和图 2(A) 所示. 20 °C 时, 化合物 MPDB1 在甘油体积分数为 0~50% 的甘油/甲醇溶液中发射峰 498 nm 左右, 而从甘油体积分数为 50% 的溶液开始, 发光峰蓝移, 当甘油体积分数为 100% 时, 发射峰位于 463 nm, 蓝移 35 nm, 很明显地出现了 TICT 激发态受限的现象, 长波长发光占比减少. 而化合物 MPDB2 在纯甘油中的发射峰位于 468 nm, 仅比纯甲醇中的 492 nm 蓝移 24 nm, 与 MPDB1 化合物相比, TICT 激发态发光减弱程度较小. MPDB1 和 MPDB2 的发光颜色由绿色变为青色 (图 S3, 见本文支持信息). 显然, MPDB1 的光谱对黏度变化响应更加灵敏, 其 TICT 激发态更容易受限. 由于 20 °C 时 MPDB 化合物在甘油溶液中的 TICT 发光激发态并未完全受限, 需要在更高黏度的体系中研究该类化合物的黏度响应性.

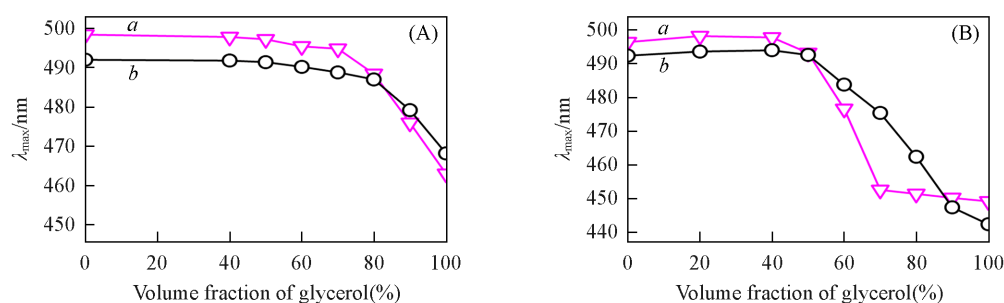


Fig. 2 Maxima emission wavelengths of fluorescence spectra of MPDB1(a) and MPDB2(b) in glycerol/methanol solvents with various glycerol content at 20 °C(A) and -10 °C(B)

$$c_{\text{MPDB1}} = c_{\text{MPDB2}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}, \lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}.$$

将测试温度降低至 -10 °C, 使溶剂的黏度增加, 荧光光谱和发射峰位置如图 3 和图 2(B) 所示. 在甘油体积分数为 40%~70% 的溶液中, MPDB1 的发射峰位置由 496 nm 蓝移至 453 nm, 此后增大甘油的

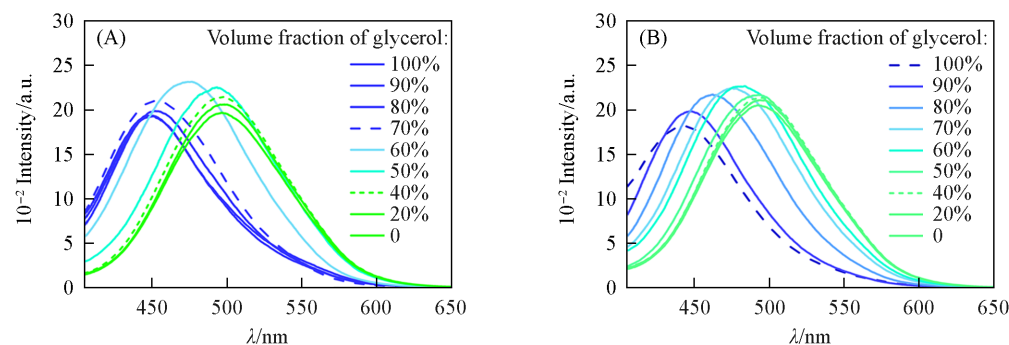
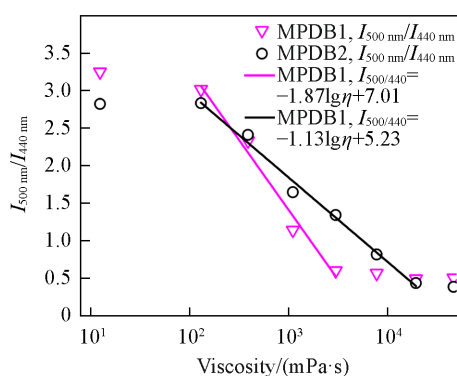


Fig. 3 Fluorescence spectra of MPDB1(A) and MPDB2(B) in mixed glycerol/methanol solvents at -10 °C

$$c_{\text{MPDB1}} = c_{\text{MPDB2}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}, \lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}.$$

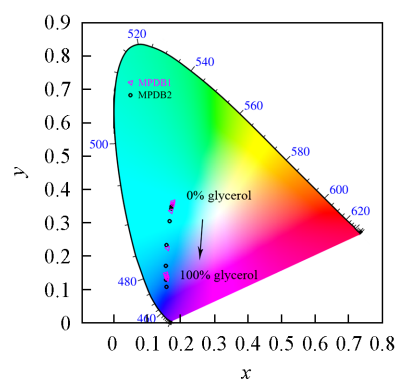
体积分数, 其发射峰位置基本不变. 而MPDB2的发射峰也从甘油体积分数为40%时开始蓝移, 直到在甘油体积分数为100%时, 从492 nm蓝移到442 nm. 可见, MPDB1和MPDB2的荧光黏度响应范围不同. 这是因为MPDB1化合物只有一个给电子取代基, 而MPDB2化合物有两个给电子取代基, 完全抑制两个取代基的扭转构象、降低TICT激发态占比需要更高的黏度. 因此, 通过改变化合物取代基数目可以调节黏度响应范围. 取代基少的化合物响应范围更窄, 灵敏度更高; 取代基多的化合物黏度响应范围宽, 灵敏度稍低.

以500与440 nm处的荧光强度比( $I_{500\text{ nm}}/I_{440\text{ nm}}$ )作为黏度的函数, 得到如图4所示的校准曲线, 并通过多项式拟合. 荧光比率法不受化合物浓度分布不均、激发光源强度波动及光漂白等干扰因素的影响, 比较准确. 此外, 将光谱转变为坐标标记在CIE 1931色度坐标图上可以看到, 在不同甘油含量的甘油/甲醇溶液中, MPDB1和MPDB2均由绿色变为蓝色(图5). 颜色变化可以由肉眼或者CCD照相机直接观察到, 适用于大面积或动态微区黏度分布的检测. MPDB1的黏度响应范围是100~3000 mPa·s, 而MPDB2的黏度响应范围是100~46000 mPa·s, 是一类能够利用比率荧光测量高黏度的探针, 且具有针对高黏度响应, 响应范围可调等特点.



**Fig. 4** Viscosity dependence of the ratio of fluorescence intensity of MPDB1 and MPDB2 in glycerol/methanol solvents at  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

$c_{\text{MPDB1}}=c_{\text{MPDB2}}=5.0\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$ .



**Fig. 5** CIE chromaticity diagram ( $x, y$ ) of the color coordinates of MPDB1 ( $\nabla$ ), MPDB2 ( $\circ$ ) in glycerol/methanol solvents with various glycerol content at  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

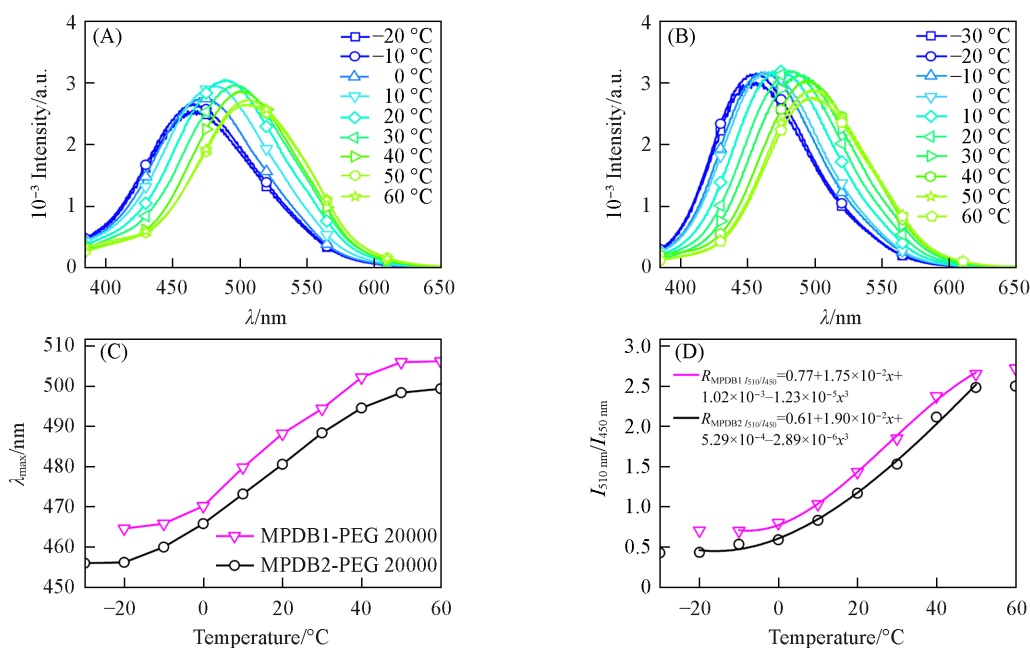
$c_{\text{MPDB1}}=c_{\text{MPDB2}}=5.0\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$ .

在低黏度有机溶剂中, 化合物TICT态的形成不受限制. 温度降低时, 能量较低的TICT态占比增加, 使化合物的低黏度有机溶液也具有荧光温度响应性. 选择高沸点低凝固点的二乙二醇二甲醚(MOE)作为溶剂, 可以制备出测量范围大的温度响应体系, MPDB1和MPDB2的MOE溶液随温度变化的荧光光谱如图S4(见本文支持信息)所示. 从 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , MPDB1的发射峰从484 nm移动到534 nm, 红移了50 nm, 而MPDB2的发射峰从485 nm移动到528 nm, 红移动了43 nm.

## 2.4 MPDB-PEG的荧光温度响应

当温度低于熔点时, 随着温度的升高, 相变材料内部黏度下降, 自由体积增大, 其关系可以由Doolittle方程描述. 因此, 黏度响应荧光化合物能与PCMs组合得到荧光温度计. MPDB1和MPDB2的发光量子效率在醚类介质中最高. 本文选择PEG20000(熔点约为 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ )作为相变材料. 将MPDB分散在PEG20000中, 得到了比率响应的PCMs荧光温度计.

图6(A)和(B)分别给出了MPDB1-PEG20000和MPDB2-PEG20000在不同温度下的荧光光谱. 可以看到, 在 $-10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, MPDB1-PEG20000的发射峰从464 nm移动到506 nm, 红移了42 nm; 在 $-20\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, MPDB2-PEG20000的发射峰从456 nm移动到498 nm, 红移了42 nm[图6(C)]. 在升温过程中, 它们的颜色均由蓝色变为为了黄绿色. 以510 nm和450 nm波长处的荧光强度比( $I_{510\text{ nm}}/I_{450\text{ nm}}$ )作为温度的函数, 通过多项式拟合, 得到校准曲线[图6(D)]. MPDB1的发光比率随温度变化的最大灵敏度为3.5%( $S_r$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和4.6%( $S_a$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), MPDB2的则为3.3%( $S_r$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和5.0%( $S_a$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),



**Fig. 6** Fluorescence spectra of MPDB1-PEG20000(A) and MPDB2-PEG20000(B), wavelength maxima(C) and temperature dependence of the ratio of fluorescence intensity(D) of MPDB1-PEG20000 and MPDB2-PEG20000

$$c_{\text{MPDB1}}=c_{\text{MPDB2}}=5.0\times 10^{-5} \text{ mol/L}, \lambda_{\text{ex}}=340 \text{ nm}.$$

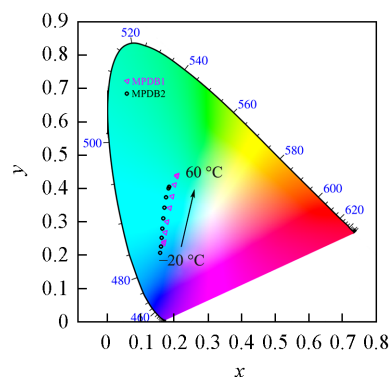
都具有高灵敏度。

将相应的光谱转变为颜色坐标标记在 CIE 1931 色度坐标图上, 以便使用荧光颜色标定温度, 人眼或者 CCD 照相机均可识别(图 7)。

由图 7 可以看出, 与响应范围在相变材料熔点附近的其它分子转子相比, MPDB 化合物黏度响应区域更高, 所以其与相变材料组成的荧光温度计响应范围在体系熔点以下, 量程范围内体系保持固态, 具备更好的加工性, 在保有该类温度计高灵敏度特性的基础上, 拓宽了适用性. 其中, MPDB1-PEG20000 由于 TICT 激发态更容易受限, 其温度响应范围更窄, 光谱变化也更加明显, 灵敏度更高, 与黏度测试结果一致。

## 2.5 范围可调荧光温度计的性能

根据相关研究<sup>[22-25]</sup>, 通过替换同类不同熔点的相变材料介质, 可以调整 PCMs 荧光温度计的响应范围, 提高其适用性. 本文将灵敏度高的 MPDB1 与 PEG1000(熔点 25 °C)和 PEG400(熔点 5 °C)组合, 得到了 MPDB1-PEG1000 和 MPDB1-PEG400, 其不同温度下的荧光光谱如图 8(A)~(C)所示. 在 -30~20 °C 范围内, MPDB1-PEG1000 的发射峰从 456 nm 移动到 501 nm, 红移了 45 nm, 在 -50~0 °C 的温度范围内, MPDB1-PEG400 的发射峰从 458 nm 移动到 504 nm, 红移了 46 nm[图 8(D)]. 使用 510 nm 与 450 nm 处的荧光强度比 ( $I_{510 \text{ nm}}/I_{450 \text{ nm}}$ ) 标定温度可见, MPDB1-PEG20000, MPDB1-PEG1000 和 MPDB1-PEG400 的发光比率随温度变化的最大灵敏度分别为 3.5% ( $S_r$ , 10 °C)和 4.6% ( $S_s$ , 30 °C), 2.6% ( $S_r$ , -10 °C)和 4.9% ( $S_s$ , 20 °C)以及 3.5% ( $S_r$ , -30 °C)和 6.1% ( $S_s$ , -10 °C), 灵敏度都较高(图 S5, 见本文支持信息). 且由于 MPDB 化合物独特的高黏度响应特性, 这些温度计在各自不同的响应温度范围内均为固态, 适用性较固态/液态体系更好。



**Fig. 7** CIE chromaticity diagram showing the temperature dependence of the (x, y) color coordinates of MPDB1( $\nabla$ ), MPDB2( $\circ$ ) in PEG20000

$$c_{\text{MPDB1}}=c_{\text{MPDB2}}=5.0\times 10^{-5} \text{ mol/L}, \lambda_{\text{ex}}=340 \text{ nm}.$$

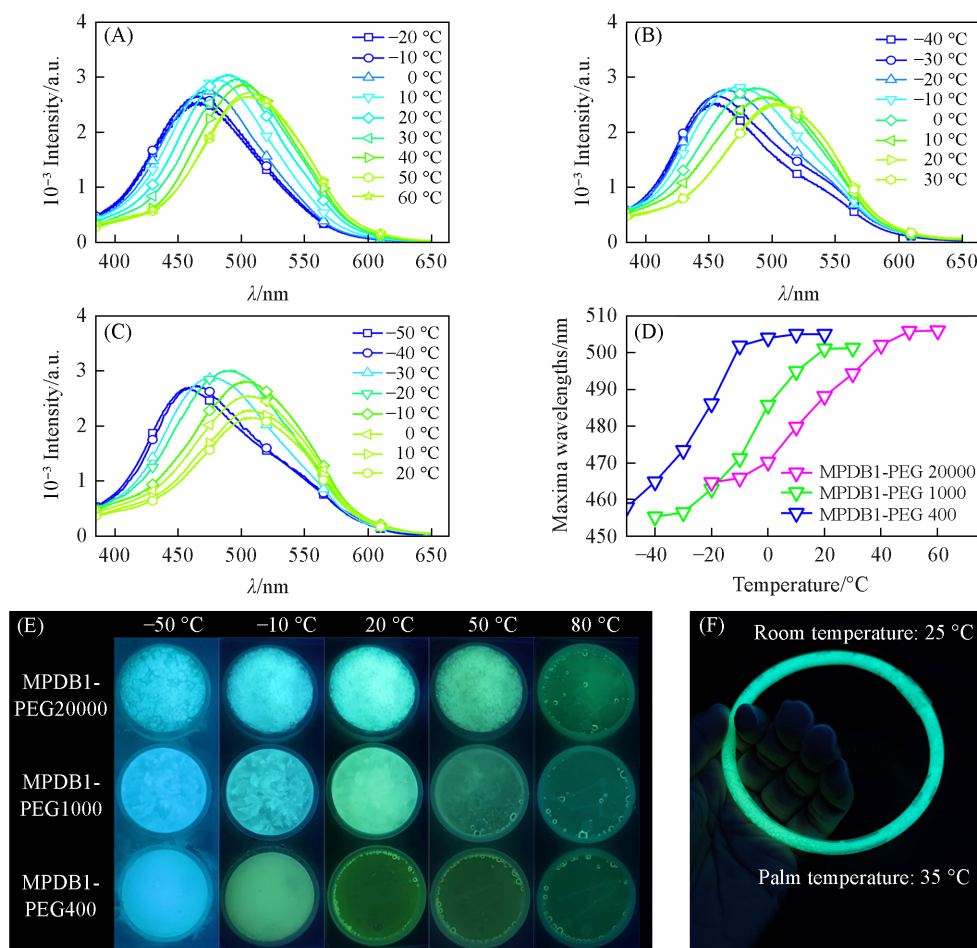


Fig. 8 Fluorescence spectra(A—C), wavelength maxima(D) and fluorescence images of discs(E) made of MPDB1-PEG 20000(A), MPDB1-PEG1000(B) and MPDB1-PEG 400(C) systems at various temperature and fluorescence images(F) of bracelet made of MPDB1-PEG20000

$$c_{\text{MPDB1}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

为了展示该体系的适用性, 将 MPDB1-PEG20000, MPDB1-PEG1000 和 MPDB1-PEG400 制备成  $\phi 2 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$  的圆片, 置于不同的温度下. 因为所用 PCMs 的熔点不同, 这些器件的荧光具有不同的温度响应范围, 分别为为  $-10 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-30 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $-50 \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 发光颜色则均由蓝色变为黄绿色, 变化明显且发光一直较强[图 8(E)]. 值得注意的是, 相对于其它量程范围内会熔化的 PCMs 荧光温度计体系, MPDB1-PEG 温度计在各自发光颜色变化的温度范围内均为固体, 有更好的可加工性和适用范围. 以可穿戴设备为例, 该体系不仅易于成型, 且泄露风险相对于在量程内会融化的相变体系小很多. 将 MPDB1-PEG20000 加热融化, 倒入内径为 0.5 cm 的硅胶管中凝固, 制备成直径约 10 cm 的手环[图 8(F)], 其在量程范围内为固态, 且制备简单, 安全性高. 通过照相机和人眼可明显观察到其在手掌中 ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和室温 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下发光颜色的区别. 这种新型固体荧光染料-相变材料体系的发光颜色具备温度响应性, 可用于测量温度分布.

### 3 结 论

设计合成了 2 个新的具有 ICT 和 TICT 态的三芳基硼荧光化合物. 由于构象和能量不同, 两个激发态布居受到环境黏度的影响. 黏度升高可以使荧光发射波长较长的 TICT 态占比降低, 光谱蓝移. 另外, 通过改变取代基个数, 可以调整其作为荧光探针的黏度响应范围, 一取代的 MPDB1 的黏度响应区间为  $100 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , 而二取代的 MPDB2 的黏度响应区间为  $100 \sim 46000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , 发射峰位置均移动

40 nm 以上, 是一类少见的能用比率荧光测量高黏度的探针. 将它们与聚乙二醇相变材料结合后, 作为温度比率荧光探针响应范围分别是 $-10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-20\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 最大灵敏度分别为 $3.5\%$ ( $S_r$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和 $4.6\%$ ( $S_a$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $3.3\%$ ( $S_r$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和 $5.0\%$ ( $S_a$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 都具有高灵敏度, 高于常见的其它固体高分子荧光温度计( $S_r$ 约为 $1\%\sim 2\%$ ). 这些 MPDB-PCMs 荧光温度计在量程范围内均为纯固态, 相对于固液相变的其它 PCMs 荧光温度计加工性更好, 且可以通过使用不同熔点的相变材料调整测量范围, 提高了相变材料温度计的适用性. 该类温度计为单组分比率荧光响应, 抗干扰性强. 本文提供了一类新型的固体三芳基硼-相变材料比率荧光温度计, 具有较强的应用潜力.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240189>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhou J., de Rosal B., Jaque D., Uchiyama S., Jin D., *Nat. Methods*, **2020**, *17*(10), 967—980
- [ 2 ] Bardi B., Tosi I., Faroldi F., Baldini L., Sansone F., Sissa C., Terenziani F., *Chem. Commun.*, **2019**, 55(56), 8098—8101
- [ 3 ] Huang Z., Li N., Zhang X., Xiao Y., *Anal. Chem.*, **2021**, *93*(12), 5081—5088
- [ 4 ] Sun Z., Liu J., Yuan D., Zhao Z., Zhu X., Liu D., Peng Q., Zhao C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(15), 4840—4846
- [ 5 ] Mazza M. M., Cardano F., Cusido J., Baker J. D., Giordani S., Raymo F. M., *Chem. Commun.*, **2019**, 55(8), 1112—1115
- [ 6 ] Ji L., Riese S., Schmiedel A., Holzapfel M., Fest M., Nitsch J., Curchod B. F. E., Friedrich A., Wu L., Al Mamari H. H., Hammer S., Pflaum J., Fox M. A., Tozer D. J., Finze M., Lambert C., Marder T. B., *Chem. Sci.*, **2022**, *13*(18), 5205—5219
- [ 7 ] Li H., Møllerup S. K., Wang X., Wang S., *Org. Lett.*, **2019**, *21*(8), 2838—2842
- [ 8 ] Nandi R. P., Sudhakar P., Kalluvettukuzhy N. K., Thilagar P., *Chemistry*, **2020**, *26*(69), 16306—16317
- [ 9 ] Bellacanzone C., Otaegui J. R., Hernando J., Ruiz-Molina D., Roscini C., *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, *10*(10), 2102423
- [ 10 ] Yao F., Kong M., Yan B., Li Y., Guo Q., Li J., Wang S., Guo X., Hu R., Qian Y., Fan Q., Yang G., *Advanced Materials Technologies*, **2020**, *5*(10), 1901035
- [ 11 ] Li L., Zhang C., Xu L., Ye C., Chen S., Wang X., Song Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(51), 26725—26733
- [ 12 ] Zhu G., Yu T., Chen J., Hu R., Yang G., Zeng Y., Li Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(8), 11033—11041
- [ 13 ] Song E., Chen M., Chen Z., Zhou Y., Zhou W., Sun H., Yang X., Gan J., Ye S., Zhang Q., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 2166
- [ 14 ] Jiang X., Dong Z., Miao X., Wang K., Yao F., Gao Z., Mi B., Yi Y., Yang G., Qian Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(44), 2205697
- [ 15 ] Ma Y., Dong Y., Liu S., She P., Lu J., Liu S., Huang W., Zhao Q., *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, *8*(6), 1901687
- [ 16 ] Qin X., Yang N., Yao F., Chen H., Wang J., Kong M., Qian Y., Fan Q., *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, *10*(18), 2200702
- [ 17 ] Lu K., Wazawa T., Sakamoto J., Vu C. Q., Nakano M., Kamei Y., Nagai T., *Nano Lett.*, **2022**, *22*(14), 5698—5707
- [ 18 ] Back M., Ueda J., Nambu H., Fujita M., Yamamoto A., Yoshida H., Tanaka H., Brik M. G., Tanabe S., *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9*(9), 2100033
- [ 19 ] Salerno E. V., Carneiro Neto A. N., Eliseeva S. V., Hernández-Rodríguez M. A., Lutter J. C., Lathion T., Kampf J. W., Petoud S., Carlos L. D., Pecoraro V. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(40), 18259—18271
- [ 20 ] Rocha J., Brites C. D., Carlos L. D., *Chemistry*, **2016**, *22*(42), 14782—14795
- [ 21 ] Mohammed L. J., Omer K. M., *Nanoscale Res. Lett.*, **2020**, *15*(1), 182
- [ 22 ] Zhang K., Zhou X., Li S., Zhao L., Hu W., Cai A., Zeng Y., Wang Q., Wu M., Li G., Liu J., Ji H., Qin Y., Wu L., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(44), 2305472
- [ 23 ] Xue K., Wang C., Wang J., Lv S., Hao B., Zhu C., Tang B. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(35), 14147—14157
- [ 24 ] Feng W., Wu Y., Chen D., Lu S., Zhao Y., Yan H., *Chem. Commun.*, **2023**, 59(100), 14823—14826
- [ 25 ] Qiu J., Huo D., Xia Y., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(25), 2000660
- [ 26 ] Liu X., Li S., Feng J., Li Y., Yang G., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(21), 2778—2780
- [ 27 ] Liu J., Cheng K., Yang C., Zhu J., Shen C., Zhang X., Liu X., Yang G., *Anal. Chem.*, **2019**, *91*(9), 6340—6344
- [ 28 ] Liu J., Zhang S., Zhu J., Liu X., Yang G., Zhang X., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2019**, *411*(20), 5223—5231
- [ 29 ] Peng X., Liu X., Wang S., Guo X., Yan M., Xie J., Yang G., *Spectrochim. Acta A*, **2020**, *226*, 117648
- [ 30 ] Liu X., Liu J., Zhou H., Yan M., Liu C., Guo X., Xie J., Li S., Yang G., *Talanta*, **2020**, *210*, 120630
- [ 31 ] Liu X., Hou J., Ou J., Yan M., *Small*, **2023**, 2308398
- [ 32 ] Shyshkanov S., Nguyen T. N., Ebrahim F. M., Stylianou K. C., Dyson P. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(16), 5371—5375

(Ed.: W, K, M)