

有机小分子室温磷光材料的研究进展

张亮^{a,b} 赵文龙^c 李猛^a 吕海燕^{*,c} 陈传峰^{*,a,c}

(^a 北京分子科学国家研究中心 中国科学院化学研究所 分子识别与功能院重点实验室 北京 100190)

(^b 中国矿业大学化工学院 徐州 221116)

(^c 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 室温磷光不仅能直观地反映磷光发光体的激发态跃迁过程,而且在光电、传感、生物成像和信息加密等领域具有广阔的应用前景。因此,近年来室温磷光材料的研究引起了人们越来越多的兴趣与关注,成为发光材料、尤其是有机发光功能材料领域的一个新的研究热点。本综述总结了近年来关于有机小分子室温磷光材料的研究进展,主要围绕基于氢键的室温磷光材料、含有卤素的室温磷光材料、基于给体-受体(D-A)结构的室温磷光材料和具有圆偏振发光(CPL)性质的有机小分子室温磷光材料展开介绍。

关键词 室温磷光; 有机小分子; 圆偏振发光

Recent Progress on Room-Temperature Phosphorescent Materials of Organic Small Molecules

Zhang, Liang^{a,b} Zhao, Wen-Long^c Li, Meng^a Lu, Hai-Yan^{*,c} Chen, Chuan-Feng^{*,a,c}

(^a Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(^b College of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(^c University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Room-temperature phosphorescence (RTP) can not only intuitively reflect the excited state transition process of the phosphorescent luminescence, but also has wide potential applications in optoelectronics, sensing, bioimaging and security devices. Consequently, more and more attention and interests on RTP materials have been attracted, which turned it to be one of hot topics in luminescence materials, especially, organic luminescence materials in recent years. The halogen bonds and hydrogen bonds between the molecules can fix the phosphor to suppress non-radiative transitions. A twisted donor-acceptor skeleton can promote efficient thermally activated delayed fluorescence (TADF) and also benefit to the RTP. Moreover, circularly polarized room-temperature phosphorescence (CP-RTP) also remains a daunting challenge to implant circularly polarized luminescence (CPL) in metal-free RTP materials. This review summarizes recent research progress on RTP of small organic molecules, mainly focusing on RTP materials based on hydrogen bonds, RTP materials containing halogens, RTP materials based on D-A structures and RTP materials with CPL properties.

Keywords room-temperature phosphorescence; organic small molecule; circularly polarized luminescence

1 引言

普通荧光材料的寿命只有几个纳秒。由于磷光材料是利用三重激发态到基态的辐射跃迁过程,它的磷光寿命长达微秒甚至到秒级^[1]。长寿命的磷光材料可以消除短寿命的荧光干扰,这类磷光材料可以用于高级的防伪与加密等领域^[2]。在室温条件下,磷光的三重激发态很容易通过振动等非辐射过程失活^[3]。因此,传统的磷光材料只有在低温甚至 77 K 条件下才能检测到磷光的发射信号^[4]。

室温磷光(RTP)则是一种特殊的磷光,它在各种光电、传感、生物成像以及高级安全防伪等领域具有广泛

的应用前景^[5]。但大多数 RTP 材料成分为含金属的无机化合物,这类材料通常价格昂贵,有毒且对环境不友好^[6]。相比之下,有机小分子 RTP 材料具有成本低、种类多、柔韧性好、稳定性高、生物相容性和可加工性好等优点^[7]。但有机小分子的发光材料通常存在无效的系间窜越 (ISC),这通常无法与超快的非辐射跃迁过程相竞争^[8]。因此,设计高效的有机小分子 RTP 材料仍然是一个挑战。

RTP 材料在近几年来蓬勃发展,虽然已有一些 RTP 材料的综述报道^[9-17],但是尚未有专门关于有机小分子 RTP 材料的综述,尤其没有关于有机小分子手性 RTP 材

* E-mail: haiyanlu@ucas.ac.cn; cchen@iccas.ac.cn

Received June 17, 2020; published July 13, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91956119, 21971235, 21871272).

项目受国家自然科学基金(Nos. 91956119, 21971235, 21871272)资助。

料的相关综述. 本文总结近年来有机小分子RTP材料的研究进展, 主要包括 RTP 的发光机制、基于氢键的 RTP 材料、含有卤素的 RTP 材料、基于给体-受体(D-A)结构的 RTP 材料和手性有机小分子 RTP 材料. 希望本综述能够有助于新型有机小分子 RTP 材料的设计构建以及 RTP 材料化学的进一步发展.

2 室温磷光的发光机制

有机小分子的发光是激子从激发态到基态的辐射跃迁过程, 它可以产生不同的自旋多重态, 例如单重或三重激发态, 导致荧光或者磷光的发射(图1). 依据量子力学规则, 两种电子之间的跃迁是需要相同的自旋多重度, 而两种不同自旋多重度的电子之间的跃迁被禁阻^[18]. 在大多数情况下, 有机小分子的基态(S_0)是单重态. 因此, 单重态的激子从能量最低的激发态(S_1)跃迁到基态是一个快速的过程, 它的荧光寿命大约纳秒级别^[19].

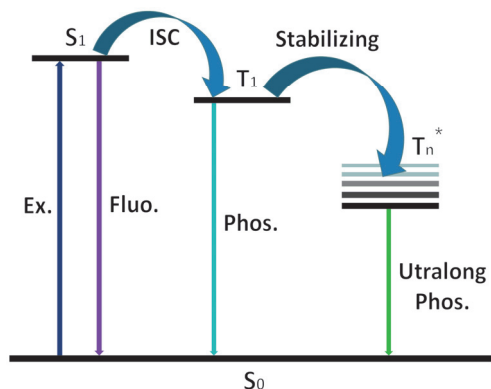


图1 磷光的机理图(ISC=系间窜越; Ex=激发; Fluor=荧光; Pho=磷光)

Figure 1 Schematic diagram of phosphorescence (ISC=intersystem crossing; Ex=excitation; Fluor=fluorescence; Pho=phosphorescence)

室温磷光则是最低的三重态激子(T_1)到基态的辐射跃迁过程, 并表现出从微秒或者秒级的磷光寿命^[20]. 磷光的发射是一个缓慢的过程, 几乎不能与快速的分子运动相竞争. 因此抑制非辐射跃迁过程是产生磷光的一个重要条件. 对于不含金属的有机化合物而言, 分子的 S_1 态到 T_1 态是自旋禁止的过程, 并且大多数情况下是通过混合不同分子轨道构型的单重态和三重态来促进的有效的系间窜越. 根据 El-Sayed 规则, 如果 $S_1 \rightarrow T_1$ 的过程是 $S_1(n, \pi^*)$ 到 $T_1(\pi, \pi^*)$ 或者是 $S_1(\pi, \pi^*)$ 到 $T_1(n, \pi^*)$ 的跃迁, 则发生有效的系间窜越. 相反, 由于无效的轨道重叠, $S_1(\pi, \pi^*)$ 到 $T_1(\pi, \pi^*)$ 和 $S_1(n, \pi^*)$ 到 $T_1(n, \pi^*)$ 的跃迁是禁阻过程^[21]. 因此, 将具有孤对电子的原子(例如, N, O 和 S)引入芳族化合物中也是设计和合成室温磷光分子的一种有效策略. 重原子(例如, Br 和 I)可以诱导产生强的自旋轨道耦合作用, 从而提高 S_1 态到 T_1 态的 ISC 能力, 使自旋禁阻的磷光发射成为可能. 此外, 较小的单重态与三重态能隙(ΔE_{ST})能够促进单重态与三重

态之间的系间窜越, 进一步实现室温磷光的发射. 但是由于一般纯有机化合物的 S_1 态和 T_1 态的 ΔE_{ST} 比较大, 通常只能发射荧光.

3 基于氢键的室温磷光材料

氢键是一种非常普遍的分子间非共价作用力, 被广泛用于超分子自组装中. 它有助于限制分子的运动, 从而极大地提高室温磷光的效率. 2014 年, Kim 课题组^[22]用脂肪族羧酸修饰了溴苯甲醛的侧链, 然后将该新合成的目标分子掺入到聚乙烯醇(PVA)基质中(图2a). 目标分子和 PVA 之间形成氢键, 并有助于形成 $CH-O \cdots Br$ 形式的卤键. G1-PVA 的磷光量子产率高达 24%(图2b), 不过它的磷光寿命很短, 只有 5.7 ms. 通过发光分子掺入到聚合物基质中的策略能够限制分子的运动, 同时促进 S_1 态到 T_1 态的 ISC 过程. 由于水分子很容易破坏氢键, 所以在添加水的位置产生蓝色的荧光, 而不是绿色的磷光. 这种独特的性质可应用于某些特殊环境下的水分检测.

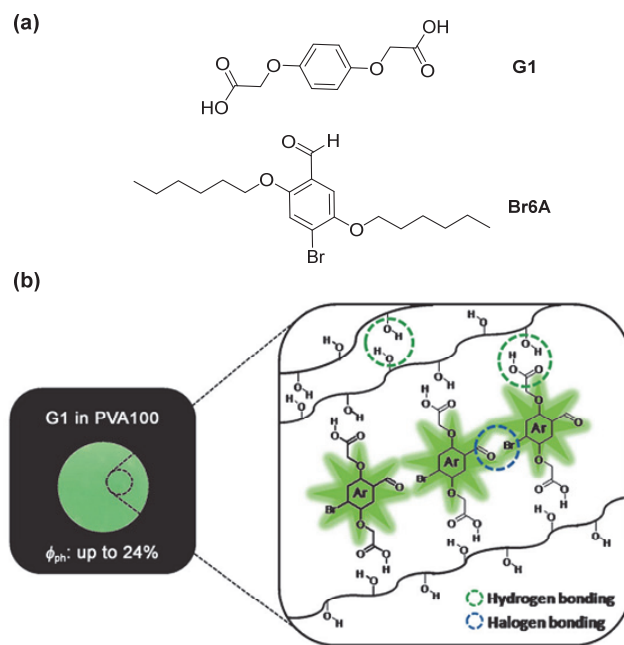


图2 (a) Br6A, G1 的结构式; (b) 紫外光下 G1 嵌入 PVA100 的磷光图片^[22]

Figure 2 (a) Structures of Br6A, G1 and PVA; (b) Phosphorescence picture of G1 embedded in PVA100 under ultraviolet light^[22]

2015 年, 唐本忠等^[23]报道了一组不含金属和重原子的芳族酸衍生物, 它们都表现出 RTP 性质以及结晶诱导的双重发射(CIDE)性质(图3a). 尽管羰基有利于促进 ISC 过程, 但由于分子的运动(旋转、振动和碰撞), 这些发光分子实际上仅在溶液中发射微弱地荧光. 然而, 由于丰富而有效的分子间相互作用, 这些化合物在晶体中具有较高的发光效率. 此外, 除了从单重态的发光外, 分子的结晶还触发了来自单重态的延迟荧光(DF)和 RTP. 尤其在室温条件下, IPA 晶体的磷光寿命和量子产

率分别为 290 ms 和 15.3%. 这种独特的 CIDE 性质不仅为揭示单重态和三重态之间潜在关系的基础研究提供了理想的模型, 而且还为使用 RTP 和 DF 开发用于生物学(例如生物成像和生物传感)和光电领域的新材料铺平了道路.

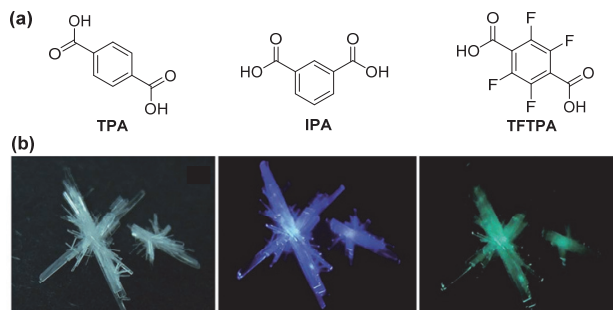


图 3 (a) 芳香酸的结构; (b) IPA 晶体分别在室内光线、紫外灯(365 nm)、关掉紫外灯之后的照片^[23]

Figure 3 (a) Structures of aromatic acids; (b) Photograph of IPA crystals after indoor light, UV lamp (365 nm) and UV lamp are turned off^[23]

2017 年李振等^[24]报道了一系列具有长寿命的 RTP 性质的硼酸化合物(图 4a), 他们通过实验证明了超长的 RTP 性能主要由于这些芳基硼酸之间的氢键作用. 一方面, 这些强烈的分子间相互作用将发光体限制在一个刚性的环境中, 从而降低了三重态的非辐射跃迁速率. 另一方面, 多重氢键结合的堆积模式也增强了 π - π 相互作用, 从而稳定了三重激发态. 最终它们作为有机小分子均表现出超长 RTP 性质, 其中最光寿命长达 2.24 s. 由于这类化合物具有优秀的 RTP 性能, 他们利用该材料还开发了一种高级防伪加密喷墨技术(图 4b).

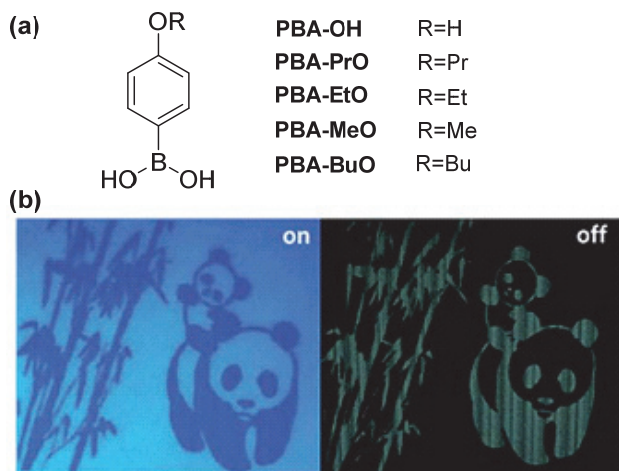


图 4 (a) 硼酸的结构; (b) 用 PBA-MeO 打印的熊猫图案^[24]

Figure 4 (a) Structures of boric acids; (b) Panda pattern printed with PBA-MeO^[24]

目前, 已报道的有机小分子 RTP 材料基本上都含有芳香结构. 2018 年, 李振等^[25]报道了首例具有超长 RTP 性质的非芳香结构有机小分子氰基乙酸(CAA, 图 5), 发现该化合物显示高达 862 ms 的磷光寿命. 分子间的

氢键作用是其磷光发射的主要驱动力. 这种非芳香结构的设计策略为有机小分子 RTP 材料研究开辟了新的途径.

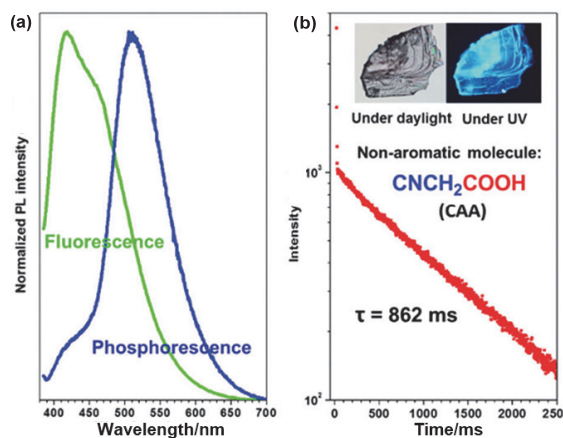


图 5 (a) CAA 晶体在室温下的荧光和磷光光谱; (b) CAA 晶体在室温下的瞬态 PL 光谱^[25]

Figure 5 (a) Fluorescence and phosphorescence spectra of CAA crystal at room temperature; (b) Transient PL curves of CAA at room temperature in the crystalline state^[25]

马骧和田禾等^[26]将小分子发光体修饰到 β -环糊精上, 得到了一系列非晶态 RTP 材料(图 6a). 这些含溴的磷光化合物最初是非常低效的磷光材料, 但是当将含溴的磷光分子修饰到环糊精上时, 发现可以得到具有极高量子产率 RTP 材料. 其中, BrBp- β -CD 的 RTP 效率最高, 它的磷光寿命以及磷光的量子产率分别为 2.67 ms 和 16.7%. 环糊精衍生物之间的强分子间氢键限制了磷光分子的振动, 消除了自猝灭以及空气中的氧气对三重态的猝灭. 这种策略有效地抑制了非辐射跃迁过程同时极大地提高了 RTP 材料的量子产率. 此外, 作者还通过将不同物质的量比的发光分子掺入到环糊精空腔中, 实现了多色的光致发光(图 6b).

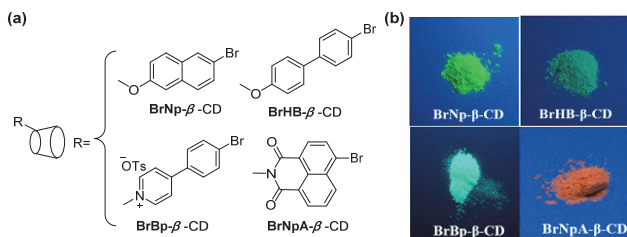


图 6 (a) 环糊精衍生物的结构; (b) 254 nm 紫外光下 BrNp- β -CD, BrHB- β -CD 和 BrBp- β -CD 固体粉末的发光照片^[26]

Figure 6 (a) Structures of cyclodextrin derivatives; (b) Photographs of the solid powders of BrNp- β -CD, BrHB- β -CD, BrBp- β -CD under 254 nm UV light^[26]

2019 年, 池振国等^[27]设计合成了能够实时变化的双发射余辉材料 SOBF-OMe (图 7a). 通过将单分子的超长 RTP 性质与分子间电荷转移的热激活延迟荧光(TADF)性质结合在一起, 实现了双发射余辉. 由于两个余辉带的衰减寿命不同, 因此在较长的衰减过程中, 颜

色可以实时变化(图 7b). **SOBF-OMe** 晶体的磷光量子产率为 24.63%. 它的两个磷光寿命分别为 204 ms ($\lambda_{\text{em}} = 476$ nm)和 627 ms ($\lambda_{\text{em}} = 580$ nm). 余辉性质与分子的聚集状态有关, 特别是对于较高能量的余辉带, 其被称为 C—H $\cdots$ O 氢键辅助分子间的电荷转移. **SOBF-OMe** 的晶体结构中存在许多弱相互作用, 例如 π - π 堆积和 C—H $\cdots$ O 分子间氢键. 因此, **SOBF-OMe** 晶体的分子堆积模式和余辉性质可能很容易通过外部刺激来切换. 通过光物理研究、单晶分析和 TD-DFT 计算, 证明分子间的相互作用促进了 **SOBF-OMe** 高能余辉带的产生. 另外, 双余辉发射性质对机械刺激相当敏感. 因此, 通过控制聚集状态, **SOBF-OMe** 的余辉特性可以轻松地在“双发射”、“单发射”和“无发射”之间切换. 这是一种通过将传统的 RTP 分子与分子间的氢键结合来设计双发射、实时变化余辉材料的新策略.

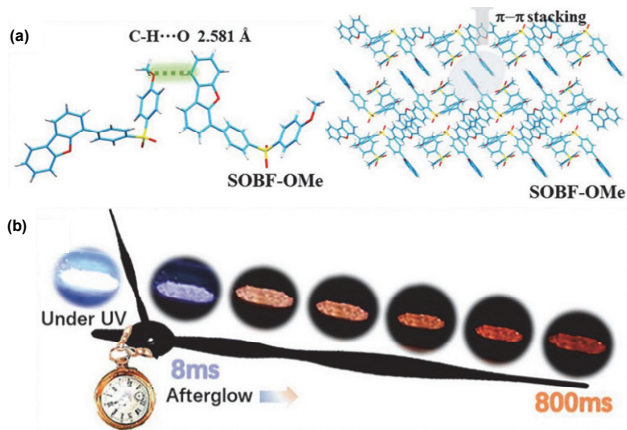


图 7 (a) **SOBF-OMe** 的单晶结构和 π - π 堆积; (b) 余辉发射过程中 **SOBF-OMe** 的发射照片^[27]

Figure 7 (a) Crystal structure and π - π stacking of **SOBF-OMe**; (b) Emission photos of **SOBF-OMe** during the afterglow emission process^[27]

最近, 晋卫军等^[28]报道一系列硼酸衍生物 **FPBA**、**APBA**、**BBA**、**CPBA**、**MPBA**、**DMPBA** 和 **PBA**(图 8a), 这些化合物在晶体状态下都具有 RTP 性质(图 8b), 其中 **MPBA** 的 RTP 效率最高, 它的磷光寿命和磷光量子产率分别为 431 ms 和 4.5%. 实验和计算结果表明取代基的给电子作用不仅减弱了三重激发态的振动弛豫, 而且增加了 T_1 的能量, 从而延长了磷光寿命. 此外, 分子之间的多重 π - π 相互作用有利于形成稳定的刚性堆积结构, 从而限制分子振动并最终延长磷光寿命.

4 含有卤素的室温磷光材料

卤键是一种重要的非共价作用力, 它广泛存在于晶体堆积中. 卤键在能量上与强的氢键相当, 并且比氢键更具有方向性, 这些特性使得卤键已在分子识别和功能材料研究中发挥着重要作用. 近年来, 卤键也成功应用于纯有机小分子 RTP 材料的设计构建中. 分子间的卤键有助于增强 RTP 性能主要源于: (1)抑制分子的运动; (2)

增加分子的自旋轨道耦合度.

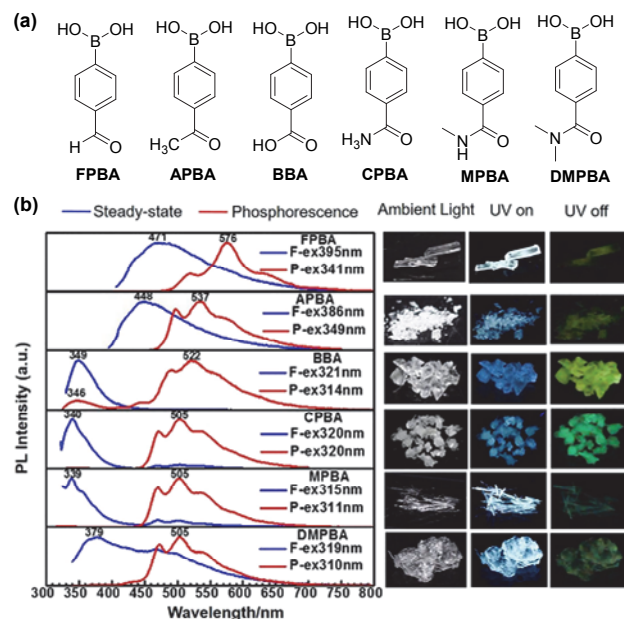


图 8 (a) 磷光体的化学结构; (b) 六种晶体的稳态和磷光光谱, 并在其最佳激发波长下记录. 右插图是在环境光下(左), 去除紫外线(365 nm)刺激之前(中)和之后(右)拍摄的六种晶体的对应照片^[28]

Figure 8 (a) Chemical structures of phosphors; (b) Steady state luminescence and phosphorescence spectra of six crystals recorded at their optimum excitation wavelengths. The right insets are the corresponding photographs of six crystals, taken under ambient light (left), before (middle) and just after (right) removing 365 nm UV light^[28]

2011 年, Kim 等^[29]报道了将卤键引入芳族晶体中获得 RTP 材料的一种新策略. 如图 9a 所示, 2,5-二乙氧基-4-溴苯甲醛在溶液中由于没有形成卤键, 仅显示出微弱的蓝色荧光; 但是在晶体中由于存在分子间的卤键作用, 观察到了明亮的绿色磷光(图 9b). 它的磷光量子产率高达 55%. 这种分子间非共价相互作用使醛氧原子的 n 轨道中的电子部分离域到邻近分子的溴原子上, 显著地促进了 ISC 过程, 从而增强了重原子效应进而提高了磷光的发光效率.

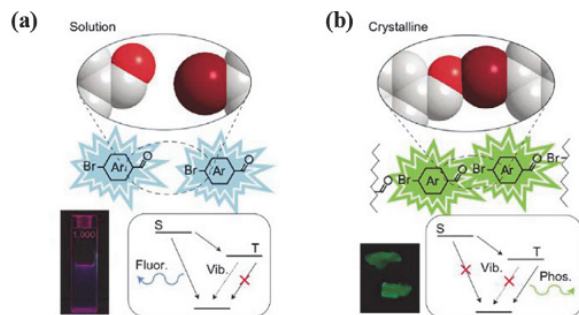


图 9 (a) 卤代芳香醛在溶液中的发光照片; (b) 紫外光下 **G1** 嵌入 **PVA100** 中的磷光图片^[29]

Figure 9 (a) The phosphorescence picture of halogenated aromatic aldehyde in solution; (b) The phosphorescence picture of **G1** embedded in **PVA100** under ultraviolet light^[29]

2018 年, 付红兵等^[30]报道了有机小分子化合物

S-2CN 和 **S-2I** (图 10a), 它们在溶液和粉末状晶体中仅显示出微弱的绿色荧光. 然而, 这两个化合物在 77 K 时均显示出强的磷光, 表明它们中存在 S_1 态到 T_1 态的有效 ISC 过程. 两个化合物在溶液和粉状晶体中没有 RTP 性质是由于分子的旋转、振动和三重态的碰撞猝灭所导致. 作者通过将两化合物掺杂到 4-碘苯胺晶体基质中, **S-2CN/I-NH₂** 和 **S-2I/I-NH₂** 均显示亮红色 RTP 发射(图 10c), 量子效率分别高达 13.43 和 15.96%. 此外, 作者还发现 **S-2CN/I-NH₂** 和 **S-2I/I-NH₂** 的室温磷光材料均表现出对盐酸的刺激响应性质.

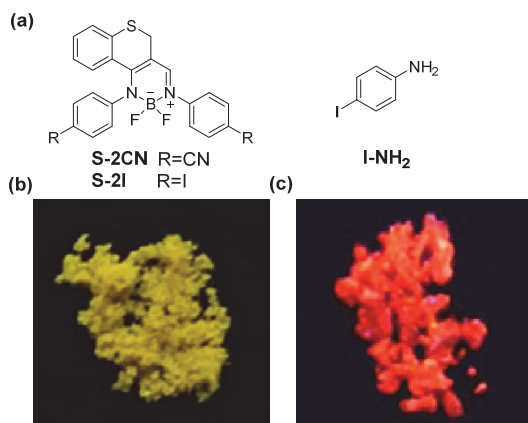


图 10 (a) **S-2CN**, **S-2I** 和 **I-NH₂** 的结构; (b) 365 nm 紫外线下 **S-2CN** 粉末的发光照片以及 (c) **S-2CN/I-NH₂** 晶体的发光照片^[30]
Figure 10 (a) Structures of **S-2CN**, **S-2I** and **I-NH₂**; (b) Luminescence photos of **S-2CN** at 365 nm ultraviolet; (c) Luminescence photos of **S-2CN/I-NH₂** crystals at 365 nm ultraviolet^[30]

最近, 张勇等^[31]报道了一系列高效的无金属 RTP 材料 **o-BrCz**、**m-BrCz**、**p-BrCz**、**DBrCz** 和 **MeBrCz**(图 11a). 研究发现 Br 原子的取代位置对量子产率的影响很小, **o-BrCz**、**m-BrCz** 和 **p-BrCz** 的量子产率在 1.55% 和 1.81% 之间. 进一步发现 Br 原子和甲氧基能够显著促进单重激发态和三重态之间的自旋轨道耦合作用, 从而导致 ISC 速率常数大幅增加. 由于 **DBrCz** 通过引入 Br 原子而形成强的卤键, 使其获得了高达 24.53% 的量子产率, 比之 **o-BrCz** 提高了 13.7 倍. 甲氧基团可以平衡磷光寿命与发光效率之间的竞争. 因此, **MeBrCz** 表现出 148.51 ms 的磷光寿命和 27.81% 的量子产率. 即使将化合物 **DBrCz** 和 **MeBrCz** 研磨之后, 它们依然具有 RTP 性质(图 11b).

目前, 有机小分子 RTP 材料主要以晶态形式存在. 2019 年, Babu 等^[32]设计合成了一种液体有机小分子 RTP 材料(图 12a). 化合物 **Br-1** 的晶体具有普通的 RTP 性质, 而化合物 **Br-2** 是一种具有 RTP 性质的液体材料. 通过 XRD 光谱可以看出化合物 **Br-1** 是以晶态形式存在, 化合物 **Br-2** 是以液体的形式存在(图 12b). 分子之间存在弱的卤键, 化合物 **Br-2** 的磷光寿命为 5.7 ms(图 12c). 长的柔性烷基链并没有改变这两个化合物的磷光性质,

却极大地改变了它们的晶型. 化合物 **Br-2** 是首例报道的液体有机小分子 RTP 材料. 液体 RTP 材料可能将是磷光材料的一个新的研究热点.

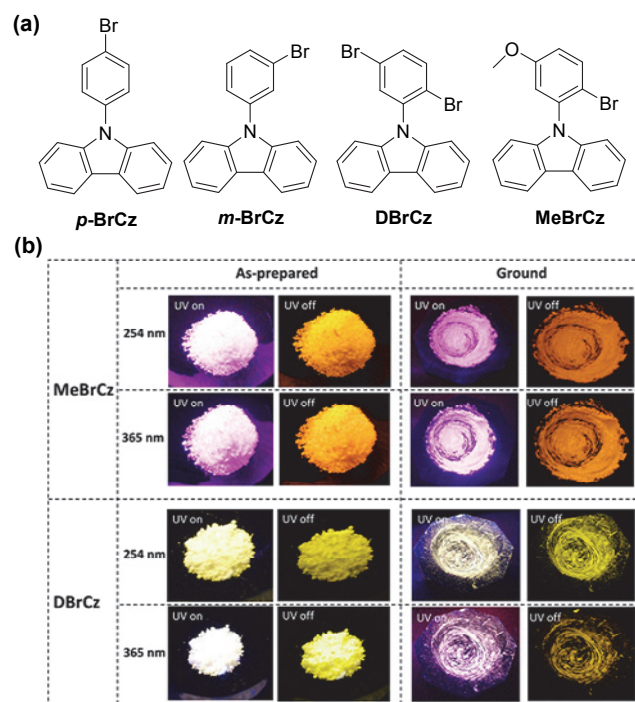


图 11 (a) **p-BrCz**、**m-BrCz**、**DBrCz** 和 **MeBrCz** 的化学结构; (b) **MeBrCz** 和 **DBrCz** 的晶体和研磨粉的发光照片^[31]
Figure 11 (a) Chemical structures of **p-BrCz**, **m-BrCz**, **DBrCz** and **MeBrCz**; (b) Photographs of the as-preparation and ground powders of **MeBrCz** and **DBrCz**^[31]

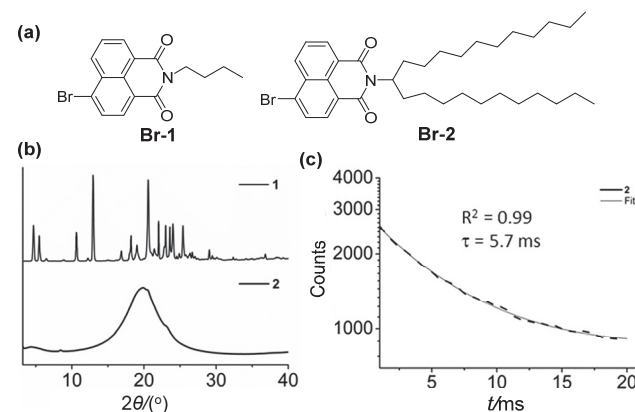


图 12 (a) **Br-1** 和 **Br-2** 的化学结构; (b) **Br-1** 和 **Br-2** 的 XRD 图谱; (c) **Br-2** 的磷光寿命衰减曲线^[32]
Figure 12 (a) Chemical structures of **Br-1** and **Br-2**; (b) XRD patterns of **Br-1** and **Br-2**; (c) Phosphorescence lifetime decay profile of **Br-2**^[32]

热激活延迟荧光(TADF)是一种特殊的辐射发光, 激子通过反系间窜越(RISC)过程从 T_1 态到达 S_1 态, 再由 S_1 态至 S_0 态的辐射跃迁过程. TADF 材料在理论上可以实现 100% 内部量子效率, 可应用于高效的有机发光二极管(OLED)器件. 因此, TADF 材料是继荧光和磷光材料之后被称为第三代的有机发光材料. 近年来, 兼具

RTP 和 TADF 性质的有机发光材料也因其特殊性质而引起了越来越多的关注. 但是兼具 RTP 和 TADF 性质的纯有机发光材料是一种扭曲的 D-A 共轭体系, 它们通常显示出较短的磷光寿命. 具有超长 RTP 以及 TADF 性质的发光材料很少有报道. 2019 年, 我们课题组^[33]报道了一种新型的有机发光材料 **Br-AI-Cz**, **Cl-AI-Cz** 和 **F-AI-Cz** (图 13a), 不仅显示出强的聚集诱导发光(AIE)效应, 而且表现出结晶诱导的 RTP 和 TADF 性质. **Br-AI-Cz**, **Cl-AI-Cz** 和 **F-AI-Cz** 的磷光寿命分别为 28.7 ms, 12.3 ms 和 9.1 ms. 由于这三个化合物的晶体具有相近的磷光发射波长以及不同的磷光寿命, 因此它们在数字的加密以及防伪等领域具有潜在用途(图 13b).

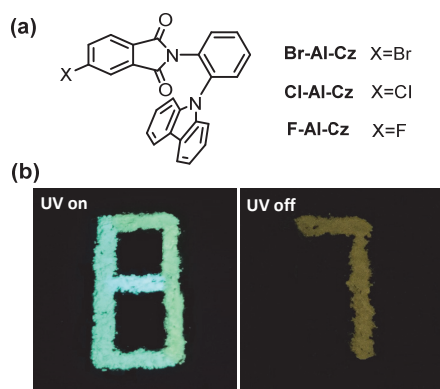


图 13 (a) **Br-AI-Cz**, **Cl-AI-Cz** 和 **F-AI-Cz** 的化学结构; (b) **Br-AI-Cz**, **Cl-AI-Cz** 和 **F-AI-Cz** 晶体在紫外线照射下的余辉衰变过程^[33]

Figure 13 (a) Chemical structures of **Br-AI-Cz**, **Cl-AI-Cz** and **F-AI-Cz**; (b) **Br-AI-Cz**, **Cl-AI-Cz** and **F-AI-Cz** in the crystalline states under UV irradiation and after removal of ultraviolet lamp during the afterglow decay process^[33]

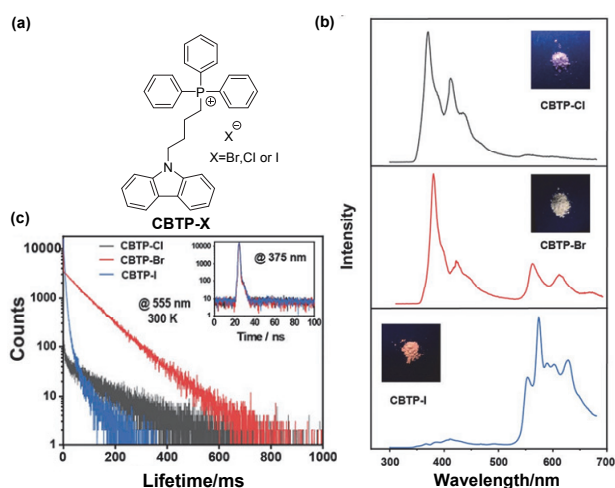


图 14 (a) **CBTP-X** 的结构; (b) **CBTP-X** (X=Cl, Br 或 I) 固态的稳态 PL 光谱和(c) 瞬态 PL 光谱^[34]

Figure 14 (a) Structures of **CBTP-X** (X=Cl, Br or I); (b) The steady PL spectra and (c) transient PL spectra of **CBTP-X** in the solid states^[34]

最近, 赵强等^[34]合成了一系列含有卤化物阴离子的化合物 **CBTPs** (图 14a). 它们在固态下显示出从蓝色到橙红色的颜色变化(图 14b), 其中 **CBTP-I** 的晶体表现

出最高的 RTP 效率, 其磷光寿命和量子产率分别为 112 ms (图 14c)和 7.71%. 相对于传统共价化合物, 改变抗衡离子能够更加容易且高效地调节 RTP 的性能. 单晶 X 射线衍射分析和理论计算表明, RTP 主要是重原子效应引起的, 卤素增强了单重态和三重态激发态之间的自旋轨道耦合作用, 从而提高了 ISC 速率常数. 作者进一步通过将一定比例的碘化钾掺入含有 **CBTP-Cl** 的聚合物基质中, 可以得到具有白光发射性质的 RTP 材料.

5 基于 D-A 结构的室温磷光材料

具有扭曲给体-受体骨架的有机分子可以通过分子内电荷转移(CT)跃迁减少其 HOMO 和 LUMO 的重叠, 导致小的 ΔE_{ST} , 从而显示出 TADF 性质. 较小的 ΔE_{ST} 促进了分子有效的 ISC, 同时也可能对 RTP 有利. 然而, 大多数报道的纯有机超长 RTP 发射体显示出较大的 ΔE_{ST} . 2018 年, 杨楚罗等^[35]报道了一种基于喹啉 D-A 结构的有机发光材料 **DBQPXZ** (图 15a). 该材料在较低温度具有磷光的性质(图 15b), 其晶态的磷光寿命为 3.2 ms. 值得注意的是作者还观察到了一个 170 K 的阈值温度, 当温度低于 170 K 时, 三重态的辐射跃迁是主要过程, 而高于该温度时, RISC 通道被激活并使得 TADF 发射逐渐成为主要过程. 通过使用该材料作为有机发光二极管的发光层, 能够获得 16.8% 的外量子效率(EQE) (图 15c), 显著地高于传统荧光器件的 EQE 值.

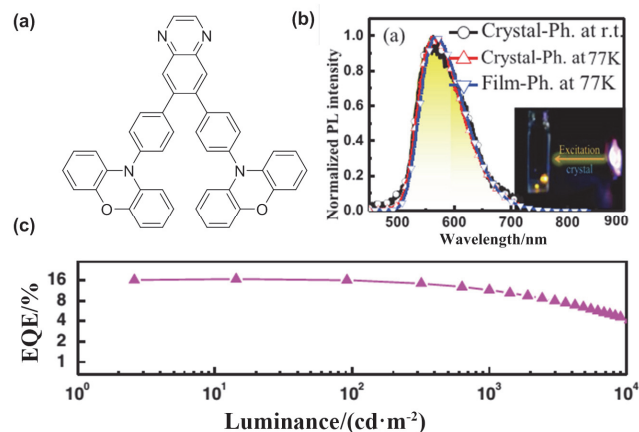


图 15 (a) **DBQPXZ** 的结构; (b) **DBQPXZ** 的归一化磷光光谱; (c) 器件的 EQE 与亮度曲线^[35]

Figure 15 (a) Structure of **DBQPXZ**; (b) Normalized phosphorescence spectra of **DBQPXZ**; (c) EQE versus luminance curves of the device^[35]

同年, 唐本忠等^[36]提出了基于较小 ΔE_{ST} 和纯 $\pi-\pi^*$ 构型相结合的设计策略来制备高效的有机小分子 RTP 材料. 如图 16 所示, 化合物 **o-MCBA**, **m-MCBA** 和 **p-MCBA** 都具有 RTP 性质, 其中间位异构体材料的 RTP 效率最高, 其磷光寿命为 795.0 ms, 量子产率为 2.1%, 是迄今为止报道最佳的 RTP 材料之一. 理论研究表明, 较小的 ΔE_{ST} 对促进 ISC 至关重要, 而 T_1 态的纯 $\pi-\pi^*$ 构型可实现超长磷光发射. 由于这三个化合物拥有不同的

磷光寿命,因此在信息的高级加密与防伪领域具有潜在用途(图 16c).

2019 年,梁国栋等^[37]报道了一个具有 D-A 结构的 RTP 材料 **TBBU** (图 17a), 它的晶体在真空中显示出明显的 RTP 性质(图 17b). 掺有 **TBBU** 的聚合物薄膜继承了其 RTP 性质, 对氧气非常敏感. 它在真空中的磷光寿命以及量子产率分别为 350 ms 和 13%. RTP 寿命的倒数随着氧气含量的增加呈现线性增加关系, 遵循动态碰撞猝灭机理(图 17c), 所以利用 **TBBU** 可以定量地检测

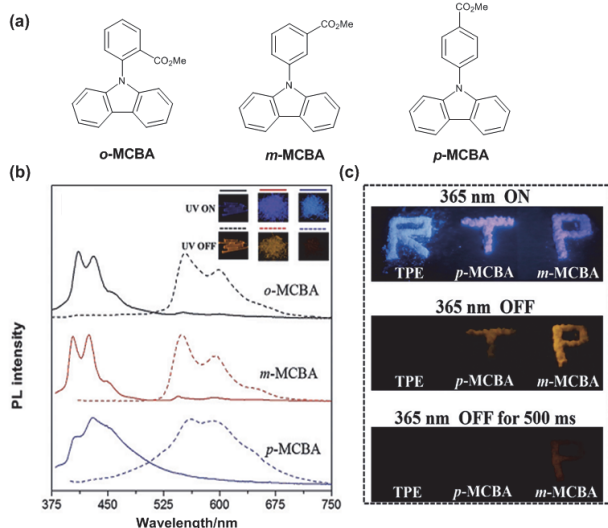


图 16 (a) MCBA 的结构; (b) MCBA 晶体在 298 K 下的瞬态和延迟 PL 光谱; (c) 在高级加密中应用^[36]

Figure 16 (a) Structure of MCBA; (b) Prompt and delayed PL spectra of MCBA in the crystalline states at 298 K; (c) Advanced encryption application^[36]

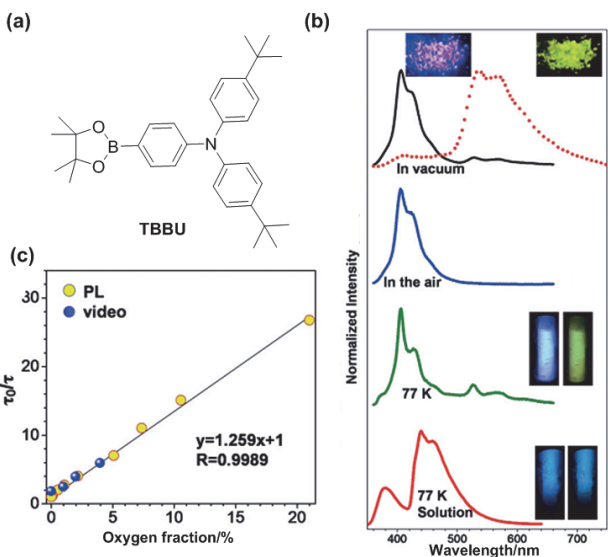


图 17 (a) **TBBU** 的结构; (b) **TBBU** 晶体的荧光和磷光谱. 插图: **TBBU** 晶体在紫外灯下(左)和关掉紫外灯之后的发光照片(右); (c) **TBBU** 掺杂薄膜的 τ_0/τ 对氧分数的图^[37]

Figure 17 (a) Structure of **TBBU**; (b) Fluorescence and phosphorescence spectra of **TBBU** crystals. Inset: digital photos of **TBBU** crystals under UV lamp on (left) and off (right); (c) Plots of τ_0/τ against oxygen fraction for **TBBU** doped film^[37]

空气中的氧气含量.

基于邻苯二甲酰亚胺 “D-N-A” (*N* 代表酰胺基的氮原子)结构, 我们课题组^[38]方便地合成了一类新的有机发光材料 *o*-AI-Cz, *m*-AI-Cz 和 *p*-AI-Cz (图 18a). 由于其在薄膜和结晶态下的 ΔE_{ST} 都非常小, 因此显示出 TADF 和 RTP 双重性质. *o*-AI-Cz, *m*-AI-Cz 和 *p*-AI-Cz 晶体的磷光寿命分别为 602 ms, 1 ms 和 19 ms. 化合物 *o*-AI-Cz 存在强的分子内相互作用, 所以它比其他两个化合物表现出更长的磷光寿命. 异构体 *p*-AI-Cz 在晶体中形成直径为 13.171 Å 的均匀规则六边形孔, 它比异构体 *m*-AI-Cz 表现出更长的磷光寿命. *o*-AI-Cz 由于在空气中表现出长余晖现象, 因而可应用于信息的防伪与加密中(图 18b).

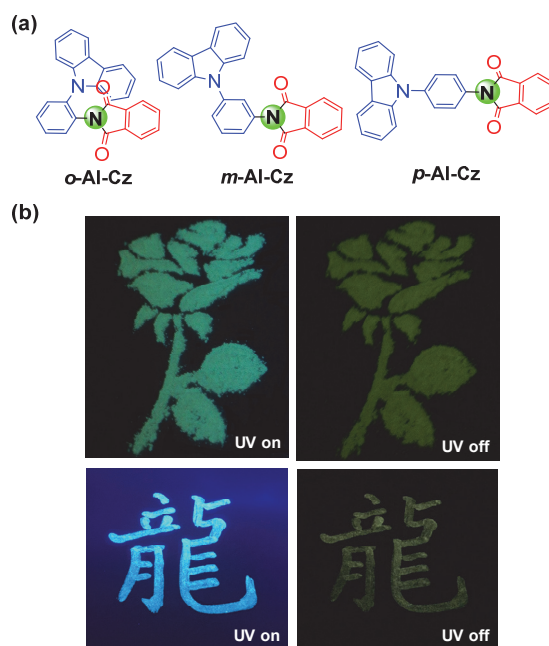


图 18 (a) *o*-AI-Cz, *m*-AI-Cz 和 *p*-AI-Cz 的结构; (b) *o*-AI-Cz 在 365 nm 的紫外线照射下和移开紫外线灯后的发光照片^[38]

Figure 18 (a) Structures of *o*-AI-Cz, *m*-AI-Cz and *p*-AI-Cz; (b) Luminescence photographs of *o*-AI-Cz under 365 nm UV irradiation and after removal of the ultraviolet lamp^[38]

最近, 我们^[39]还报道了一种具有 RTP 性质的化合物 AI-Cz 和 AI-N-Cz (图 19a). AI-Cz 的晶体显示 RTP 性质, 但其 RTP 寿命仅为 1.9 ms. 当 AI-Cz 中的两个唑基团移到苯胺的芳环上形成化合物 AI-N-Cz 时, AI-N-Cz 的 RTP 寿命高达 775 ms, 比其异构体 AI-Cz 的 RTP 寿命增加 400 多倍. AI-N-Cz 的超长 RTP 可能是源于较小的 ΔE_{ST} 及其 H 聚集结构(图 19c), 这也为进一步设计构建超长有机 RTP 材料提供了一个新的途径和有效策略.

6 具有 CPL 性质的室温磷光材料

圆偏振发光(CPL)材料由于在 3D 显示、生物成像、三维显示器、自旋信息通讯、信息存储和处理等研究领

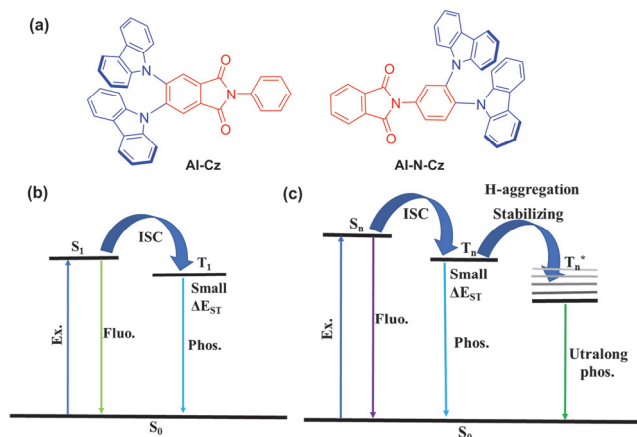


图 19 (a) AI-Cz 和 AI-N-Cz 的结构; (b) AI-Cz 和 (c) AI-N-Cz 的 RTP 机理图^[39]

Figure 19 (a) Structures of AI-Cz and AI-N-Cz. Proposed mechanism for RTP of (b) AI-Cz and (c) AI-N-Cz^[39]

域中的潜在应用, 于近年来受到了人们的广泛关注. CPL 材料也成为有机发光材料领域中一个新的研究热点. 与圆偏振荧光(CPF)相比, 圆偏振磷光(CPP)材料的报道很少. 因为磷光源于三重态激子的禁止辐射(三重态到单重态)跃迁, 它对空气中三重态氧分子的存在敏感, 通过振动和旋转容易受到非辐射弛豫的影响, 在室温下很难观察到手性的磷光.

CPL 材料可以发射出不同强度的左圆偏振光(I_L)与右圆偏振光(I_R). 不对称因子(g_{lum})是衡量 CPL 材料性质的一个重要指标, 表示为左右圆偏振光强度差与平均总发光强度的比率: $g_{lum} = (I_L - I_R) / [0.5(I_L + I_R)]$. 根据公式 g_{lum} 值位于 -2 到 $+2$ 之间, 其中 $g_{lum} = 0$ 表示非偏振光, $g_{lum} = \pm 2$ 表示完全的圆偏振光($+2$ 表示完全左旋圆偏振光, -2 表示完全右旋圆偏振光). 具有 CPL 性质的有机小分子 RTP 材料可以通过在 RTP 有机分子中引入手性基元或掺杂手性发光体设计构建, 其中高 g_{lum} 值通常可以引入刚性分子骨架或通过有序组装结构来实现.

2016 年, Vacha 课题组由手性联萘胺(*R*)-DMBDA 和 (*S*)-DMBDA(图 20a)中观察到圆偏振 RTP 性质^[40]. 通过无定形羟基化类固醇基质中掺入联萘化合物对映体, (*R*)-DMBDA/ β -estradiol 的晶体在空气中显示蓝色的荧光和黄色的磷光(图 20b). RTP 的寿命和量子产率分别为 0.67 s 和 2.3%. CPF 和圆偏振 RTP 的不对称因子($|g_{lum}|$)分别为 4.5×10^{-4} 和 2.3×10^{-3} . 通过时间密度泛函理论对瞬态 CD 光谱进行实验数据和计算的比较, 发现 S_1 态和 T_1 态的联萘胺构象不同. CPF 和圆偏振 RTP 的不对称因子的差异可能源于 S_1 态和 T_1 态之间的这种构象变化.

2018 年, 段鹏飞等^[41]首次在手性有机小分子离子晶体(图 21a)中发现了圆偏振磷光. TPA-(*R/S*)-PEA 的晶体不仅具有 RTP 性质而且还具有 CPL 性质. TPA-(*R*)-PEA 晶体的磷光寿命和 $|g_{lum}|$ 分别为 862 ms 和 1.5×10^{-2} (图 21b). TPA-(*R*)-PEA 晶体具有超长的磷光寿命和长余辉现象(图 21c). 离子晶体限制了分子的运

动, 抑制了磷光的非辐射跃迁过程. 手性化合物很难形成晶体, 所以构筑离子晶体可能是设计手性 RTP 材料的一种有效策略.

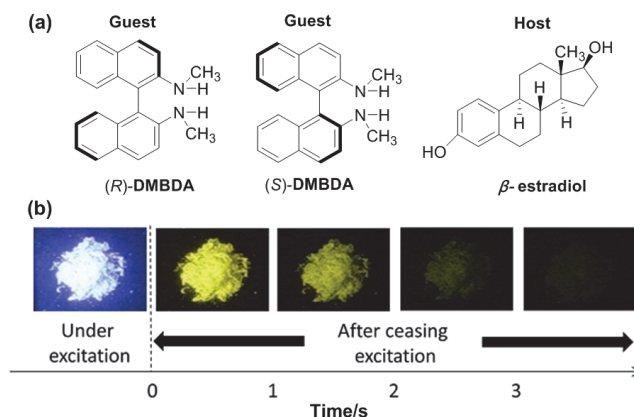


图 20 (a) (*R*)-DMBDA、(*S*)-DMBDA 和 β -estradiol 的结构; (b) 在 UV 照射和激发后不同时间下(*R*)-DMBDA/ β -estradiol 晶体的发光照片^[40]

Figure 20 (a) Structures of (*R*)-DMBDA, (*S*)-DMBDA and β -estradiol; (b) Photoluminescence of (*R*)-DMBDA/ β -estradiol powders under excitation and after ceasing the excitation^[40]

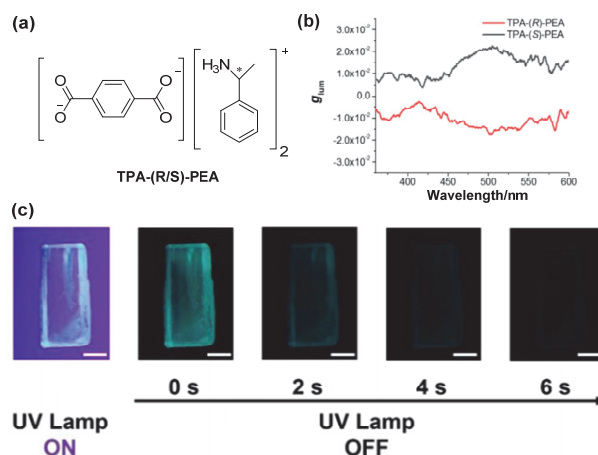


图 21 (a) 有机离子络合物 TPA-(*R/S*)-PEA 的结构; (b) CPL 的不对称因子; (c) 在 UV 照射下和激发后不同时间下 TPA-(*R*)-PEA 晶体的发光照片^[41]

Figure 21 (a) Structure of organic ion complex TPA-(*R/S*)-PEA; (b) CPL dissymmetry factor; (c) Photoluminescence of TPA-(*R*)-PEA crystal under UV irradiation and different time after excitation^[41]

2019 年, 郑佑轩等^[42]报道了一系列具有面手性的化合物 PCP-BrCz、PPCP-BrCz、PCPTNTCz 和 PCP-PyCNCz (图 22a). 研究发现化合物 PCP-BrCz 和 PPCP-BrCz 在晶态以及非晶态都具有 RTP 性质. 它们的磷光寿命分别为 102.01 ms 和 90.84 ms. 化合物 PCPTNTCz 和 PCP-PyCNCz 仅在晶态下显示 RTP 性质, 它们的磷光寿命分别为 313.59 ms 和 528.00 ms. 这些化合物的晶体在紫外灯(365 nm)下发射蓝色的荧光. 当关掉激发光源, 它们都表现出长余辉现象, 尤其化合物 PCP-PyCNCz 的余晖时间最长 (图 22b). 环蕃(PCP)

的位阻较大, 它能极大地限制分子的运动, 抑制磷光的非辐射跃迁过程. PCP 的结构不易消旋, 拆分之后的化合物 PCPTNTCz 和 PCP-PyCNCz 在甲苯中表现出优异的 CPL 性能, 其 $|g_{lum}|$ 最高为 1.2×10^{-2} .

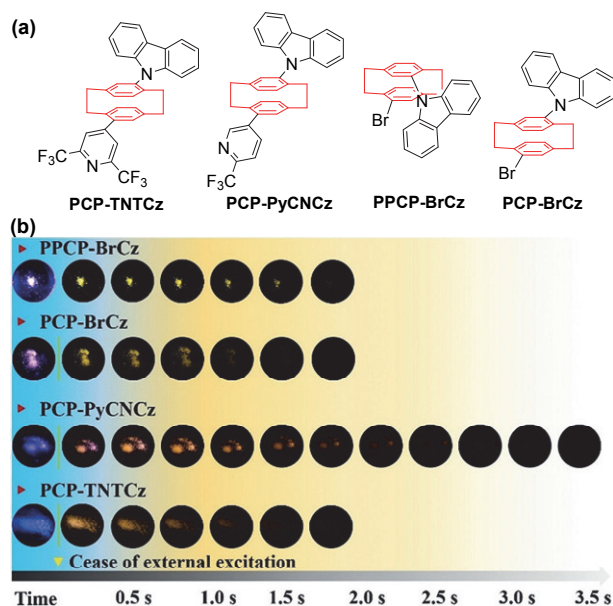


图 22 (a) PCP-BrCz、PPCP-BrCz、PCPTNTCz 和 PCP-PyCNCz 的结构; (b) 在 UV 照射下和激发后不同时间下 PCP-BrCz、PPCP-BrCz、PCPTNTCz 和 PCP-PyCNCz 晶体的发光照片^[42]
Figure 22 (a) Structures of PCP-BrCz, PPCP-BrCz, PCPTNTCz and PCP-PyCNCz; (b) Photoluminescence of PCP-BrCz, PPCP-BrCz, PCPTNTCz and PCP-PyCNCz crystal under UV irradiation and different time after excitation^[42]

最近, 陈润锋等^[43]报道了一对具有中心手性的化合物 *S*-COOCz 和 *R*-COOCz (图 23a), 发现它们拥有圆偏振室温磷光 (CP-RTP) 性质. 分子中的手性酯不仅可以作为手性单元传递 CPL 信号, 还可以有效地控制分子的排列方式. 手性小分子被紫外灯 (365 nm) 活化之后表现出圆偏振超长室温磷光 (CP-UORTP) 性质, 其磷光的 $|g_{lum}|$ 为 2.3×10^{-3} 、磷光寿命长达 0.6 s. 当这些活化的分子经过短时间热处理 (50 °C) 之后, 仅表现出 CP-RTP 性质. 进一步利用分子的光/热响应特性, 作者还成功构建一种新颖的组合高级加密设备 (图 23c), 该设备可以通过更改相应的输入信号来显示寿命和 CPL 加密信息.

7 结论与展望

综上所述, 有机小分子 RTP 材料研究近年来取得了一些重要的进展, 得到了快速的发展. 尽管如此, 具有 RTP 性质的有机小分子材料研究仍然存在许多问题值得探索. (1) 分子之间的卤键和氢键都可固定磷光发射体以抑制非辐射跃迁, 从而使此类分子表现出高效的 RTP 性质. 但是卤素也能加快三重态的辐射跃迁速率.

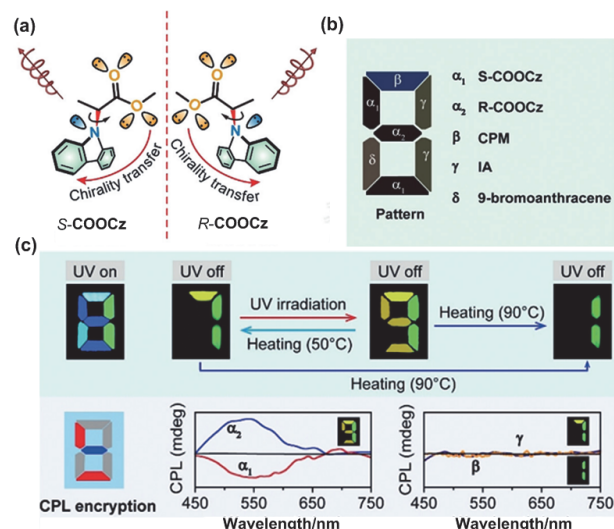


图 23 (a) *S*-COOCz 和 *R*-COOCz 的结构; (b) 加密设备的设计模型; (c) 设备的加密模式^[43]
Figure 23 (a) Structures of *S*-COOCz and *R*-COOCz; (b) The design model of the encryption device; (c) The encryption mode of the device^[43]

所以含有卤素室温磷光材料的磷光寿命普遍不长; (2) 基于 D-A 体系设计室温磷光材料非常具有挑战性, 首先 D-A 体系发光材料的 ΔE_{ST} 比较大, 通常表现出无效的 ISC 过程. 其次, 较小 ΔE_{ST} 的发光材料拥有非常扭曲的刚性结构, 这种结构很难稳定三重激发态从而难以表现出超长的 RTP 性质; (3) CPL 材料是手性功能材料的新兴分支^[44,45], 由于其在许多研究领域中具有广泛应用前景, 因而受到越来越多科研工作者的关注与兴趣, 然而圆偏振室温磷光材料的研究报道非常有限, 一个可能的原因是大多有机小分子 RTP 材料引入手性基元后, 其晶体对称性破缺, 较难形成有利于室温磷光的晶态结构.

目前, 有机小分子 RTP 材料的发展倾向于高量子产率的 RTP 材料、超长磷光寿命的 RTP 材料、液体 RTP 材料及手性 RTP 材料, 其中具有高量子产率的 RTP 材料可用于一类发光性能优异的显示与成像材料, 尤其是在时间分辨荧光成像等方面具有重要的应用价值. 具有数百毫秒甚至秒级磷光寿命的超长寿命 RTP 材料将在防伪、加密等应用领域具有广泛的应用前景. 有机小分子液体 RTP 材料是一种非晶态的材料, 可以通过在具有 RTP 性质有机小分子结构上修饰长烷基链来设计构建. 由于其特殊性质, 液体 RTP 材料对于拓展 RTP 材料的应用范围有着重要意义. 此外, 手性 RTP 材料能够发射圆偏振磷光, 也使这类材料在 3D 显示、量子通信和更加高级的信息加密等领域具有广泛的潜在用途. 总之, 挑战与机遇并存, 可以预期有机小分子 RTP 材料研究必将成为有机发光材料领域一个新的研究重点与热点, 并将显示广阔的应用前景.

作者简介



张亮, 中国矿业大学博士生, 导师为陈传峰研究员和高庆宇教授, 主要从事有机小分子室温磷光材料和热激活延迟荧光材料的合成与性能研究。



赵文龙, 2018年毕业于河北大学, 获学士学位; 现为中国科学院大学研究生, 导师为吕海燕教授。主要从事有机小分子发光材料的设计合成及其性能研究。



李猛, 中国科学院化学研究所副研究员。2015年毕业于中国科学院化学研究所, 获理学博士学位, 导师为陈传峰研究员。主要从事手性有机功能材料的设计合成及其应用研究。



吕海燕, 中国科学院大学教授。2006年毕业于中国科学院化学研究所, 获理学博士学位, 导师为朱道本院士。主要从事有机发光材料的设计构建及其应用与螺烯化学研究工作。



陈传峰, 中国科学院化学研究所研究员、博士生导师。主要从事基于新型合成大环主体的超分子化学、分子机器与刺

激响应性超分子材料、新型有机发光材料的设计合成及其应用、螺烯化学等研究工作。

References

- [1] Wang, H.; Meng, L. Q.; Shen, X. X.; Wei, X.; Zheng, X.; Lv, X.; Yi, Y.; Wang, Y.; Wang, P. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4041.
- [2] Yang, J.; Zhen, X.; Wang, B.; Gao, X.; Ren, Z.; Wang, J.; Xie, Y.; Li, J.; Peng, Q.; Pu, K.; Li, Z. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 840.
- [3] Li, J.; Jiang, Y.; Cheng, J.; Su, H.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Wong, K. S.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1134.
- [4] Miao, Q.; Xie, C.; Zhen, X.; Lyu, Y.; Duan, H.; Liu, X.; Jokerst, J. V.; Pu, K. *Nat. Biotechnol.* **2017**, *35*, 1102.
- [5] Wang, F.; Tao, Y.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 9 (in Chinese). (王芳芳, 陶友田, 黄维, 化学学报, **2015**, *73*, 9.)
- [6] Ma, Y.; Chen, K.; Guo, Z.; Liu, S.; Zhao, Q.; Wong, W. Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 23 (in Chinese). (马云, 陈可欣, 郭则灵, 刘淑娟, 赵强, 黄维扬, 化学学报, **2020**, *78*, 23.)
- [7] Zhou, Y.; Chen, Y. Z.; Cao, J. H.; Yang, Q. Z.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Wu, D. Y. *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 162.
- [8] Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10988.
- [9] Ma, H.; Peng, Q.; An, Z.; Huang, W.; Shuai, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1010.
- [10] Xiao, L.; Fu, H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 714.
- [11] Hirata, S. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700116.
- [12] Forni, A.; Lucenti, E.; Botta, C.; Cariati, E. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4603.
- [13] Xu, S.; Chen, R.; Zheng, C.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9920.
- [14] Zhang, T.; Ma, X.; Wu, H.; Zhu, L.; Zhao, Y.; Tian, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2.
- [15] Gan, N.; Shi, H.; An, Z.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802657.
- [16] Ma, X.; Wang, J.; Tian, H. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 738.
- [17] Li, Q.; Li, Z. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 962.
- [18] Cai, S.; Shi, H.; Li, J.; Gu, L.; Ni, Y.; Cheng, Z.; Wang, S.; Xiong, W. W.; Li, L.; An, Z.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701244.
- [19] An, Z.; Zheng, C.; Tao, Y.; Chen, R.; Shi, H.; Chen, T.; Wang, Z.; Li, H.; Deng, R.; Liu, X.; Huang, W. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 685.
- [20] Zhao, W.; He, Z.; Lam, J. W. Y.; Peng, Q.; Ma, H.; Shuai, Z.; Bai, G.; Hao, J.; Tang, B. Z. *Chem.* **2016**, *1*, 592.
- [21] Gu, L.; Shi, H.; Bian, L.; Gu, M.; Ling, K.; Wang, X.; Ma, H.; Cai, S.; Ning, W.; Fu, L.; Wang, H.; Wang, S.; Gao, Y.; Yao, W.; Huo, F.; Tao, Y.; An, Z.; Liu, X.; Huang, W. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 406.
- [22] Kwon, M. S.; Lee, D.; Seo, S.; Jung, J.; Kim, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11177.
- [23] Gong, Y.; Zhao, L.; Peng, Q.; Fan, D.; Yuan, W. Z.; Zhang, Y.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4438.
- [24] Chai, Z.; Wang, C.; Wang, J.; Fan, L.; Xie, Y.; Zhang, Y. Z.; Li, J. R.; Li, Q.; Li, Z. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8336.
- [25] Fang, M.; Yang, J.; Xiang, X.; Xie, Y.; Dong, Y.; Peng, Q.; Li, Q.; Li, Z. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 2124.
- [26] Li, D.; Lu, F.; Wang, J.; Hu, W.; Cao, X. M.; Ma, X.; Tian, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1916.
- [27] Chen, J.; Yu, T.; Ubba, E.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J.; Aldred, M. P.; Chi, Z. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801593.
- [28] Chen, X.; Liu, Z. F.; Jin, W. J. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 2746.
- [29] Bolton, O.; Lee, K.; Kim, H. J.; Lin, K. Y.; Kim, J. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 205.
- [30] Xiao, L.; Wu, Y.; Yu, Z.; Xu, Z.; Li, J.; Liu, Y.; Yao, J.; Fu, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1801.
- [31] Li, B.; Gong, Y.; Wang, L.; Lin, H.; Li, Q.; Guo, F.; Li, Z.; Peng, Q.; Shuai, Z.; Zhao, L.; Zhang, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7141.
- [32] Goudappagouda; Manthanath, A.; Wakchaure, V. C.; Ranjeesh, K. C.; Das T.; Vanka, K.; Nakanishi, T.; Babu, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2284.
- [33] Zhang, L.; Li, M.; Gao, Q.; Chen, C. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 516 (in Chinese). (张亮, 李猛, 高庆宇, 陈传峰, 有机化学, **2020**, *40*, 516.)
- [34] She, P.; Yu, Y.; Qin, Y.; Zhang, Y.; Li, F.; Ma, Y.; Liu, S.; Huang, W.; Zhao, Q. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1901437.
- [35] Yu, L.; Wu, Z.; Zhong, C.; Xie, G.; Zhu, Z.; Ma, D.; Yang, C. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700588.
- [36] Xiong, Y.; Zhao, Z.; Zhao, W.; Ma, H.; Peng, Q.; He, Z.; Zhang, X.; Chen, Y.; He, X.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 2018, 57, 7997.
- [37] Zhou, Y.; Qin, W.; Du, C.; Gao, H.; Zhu, F.; Liang, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 12102.
- [38] Zhang, L.; Li, M.; Hu, T. P.; Wang, Y. F.; Shen, Y. F.; Yi, Y. P.; Lu, H. Y.; Gao, Q. Y.; Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12172.
- [39] Zhang, L.; Li, M.; Gao, Q. Y.; Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4296.
- [40] Hirata, S.; Vacha, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1539.
- [41] Chen, W.; Tian, Z.; Li, Y.; Jiang, Y.; Liu, M.; Duan, P. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17444.
- [42] Liang, X.; Liu, T. T.; Yan, Z. P.; Zhou, Y.; Su, J.; Luo, X. F.; Wu, Z. G.; Wang, Y.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 17220.
- [43] Li, H.; Li, H.; Wang, W.; Wang, S.; Yang, Q.; Jiang, Y.; Zheng, C.; Huang, W.; Chen, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 4756.
- [44] Li, M.; Lin, W. B.; Fang, L.; Chen, C. F. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 1150 (in Chinese). (李猛, 林伟彬, 房蕾, 陈传峰, 化学学报, **2017**, 75, 1150.)
- [45] Zhang, D. W.; Li, M.; Chen, C. F. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1331.

(Yang, X.)