

基于氮杂环卡宾蓝光有机自由基的合成及其光学性质研究^{*}

任妍妍 李欣 韩英锋^{*}

(西北大学化学与材料科学学院 西安 710127)

摘要 发光自由基同时具有发光、导电、顺磁、可逆的氧化还原等特性,使其在有机光电领域具有广阔的应用前景。然而,目前已报道的发光自由基通常具有窄的最高占据轨道(HOMO)-单电子占据轨道(SOMO)能隙且分子结构单一,因此发光颜色主要集中在橙色、红色等可见光的长波范围,难以获得具有蓝色发射的自由基。为进一步丰富发光自由基的种类、拓宽自由基的发光范围,本工作以氮杂环卡宾和 9-(4-碘苯基)-9H-吡啶并[2,3-*b*]吡咯为前驱体通过钯催化的偶联反应得到了自由基前驱体[2a]I 和[2b]I,进而通过单电子还原成功制备了两例发光自由基 3a 和 3b。实验表明,自由基 3a 和 3b 在四氢呋喃溶液中具有蓝色的发射,其最大发射波长分别为 450 和 428 nm。此外,对比发现自由基的荧光发射能量高于对应吸收谱最大吸收波长处的能量,表现出明显的 Anti-Kasha 发射现象。本工作表明以氮杂环卡宾为骨架单元可有效构筑具有蓝色发射的自由基,为可控合成稳定的发光自由基提供了新的研究思路。

关键词 发光自由基; 氮杂环卡宾; 双态; 蓝光; 高阶激发态

Synthesis and Optical Property Studies of Blue-Light Organic Radicals Based on N-Heterocyclic Carbenes^{*}

Ren, Yanyan Li, Xin Han, Yingfeng^{*}

(College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127)

Abstract Because of the open-shell electronic structures, organic radicals have many special properties and can be applied to various fields, such as molecular magnets, spintronics, organic rechargeable batteries, electron paramagnetic resonance imaging and field-effect transistors. Specifically, organic radicals provide an alternative method to overcome the efficiency limitation of organic light-emitting diodes (OLEDs) based on conventional fluorescent organic molecules. They have doublet-spin properties arising from unpaired electrons and can be designed to have rapid emission on nanosecond timescales for exploitation in OLEDs with up to 100% internal quantum efficiency. However, luminescent radicals are still rare and often have narrow highest occupied molecular orbital (HOMO)-singly occupied molecular orbital (SOMO) gap, so the luminescent colors are mainly focused on the long wave range of visible light, such as orange and red. It is difficult to obtain luminescent radicals with blue emission. In this work, to further enrich the types of luminescent radicals and broaden the luminescence range of radicals, we design and synthesize novel radical precursors [2a]I and [2b]I by palladium-catalyzed coupling reaction of N-heterocyclic carbenes (NHCs) and 9-(4-iodophenyl)-9H-pyrido[2,3-*b*]indole, which was characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy, high-resolution electrospray ionization mass spectrometry, and single-crystal X-ray diffractometry analyses. Subsequently, two neutral luminescent radicals 3a and 3b were successfully prepared by single electron reduction using K⁺C₈ as a reducing agent. The experimental results show that radicals 3a and 3b have blue emission in tetrahydrofuran solution, and their maximum emission wavelengths are 450 and 428 nm, respectively. In addition, it is found that the fluorescence emission energy of radicals 3a and 3b is much higher than the maximum absorption energy given by the absorption spectrum, indicating an obvious Anti-Kasha emission phenomenon. Theoretical calculations further confirm that the fluorescence originates from the higher energy electronic excited state (D₃) rather than the lowest energy-excited state (D₁). This work shows that luminescent radicals with blue emission can be constructed by using NHCs as the skeleton unit, which provides a new research idea for the controlled synthesis of stable luminescent radicals.

Keywords luminescent radicals; N-heterocyclic carbenes; doublet; blue-light; highly excited state

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: yfhan@nwnu.edu.cn

Received April 12, 2023; published May 25, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (No. 22025107), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2022M712573), Shaanxi Fundamental Science Research Project for Chemistry & Biology (No. 22JHZ003), the Key International Scientific and Technological Cooperation and Exchange Project of Shaanxi Province (No. 2023-GHZD-15) and Xi'an Key Laboratory of Functional Supramolecular Structure and Materials.

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家杰出青年基金(No. 22025107)、中国博士后科学基金(No. 2022M712573)、陕西生化基础科学研究项目(No. 22JHZ003)、陕西省国际科技合作与交流重点项目(No. 2023-GHZD-15)和西安市功能超分子结构与材料重点实验室资助。

1 引言

相比于传统的闭壳层发光分子,具有开壳层电子结构的有机自由基发光材料的基态和激发态均为双态,不存在自旋禁阻的问题^[1-4].因此,在有机电致发光二极管(OLED)中以自由基作为发光层可解决三线态激子利用率低的问题,其理论内量子效率可高达100%^[5-10],是继延迟发光^[11-12]、磷光^[13-14]材料之后用来提升OLED器件发光效率的一种有效途径.近年来,对于发光自由基的研究引起了国内外众多课题组的极大关注并已取得部分突破性成果^[15-18],但发光自由基的分子结构仍旧单一,主要为多氯取代的三苯基甲基自由基及其衍生物,该类自由基的发光过程往往遵守Kasha ($D_1 \rightarrow D_0$)规则^[19],受限于自由基窄的最高占据轨道(HOMO)-单电子占据轨道(SOMO)能隙,其发射波长仅局限于可见光的长波范围(红光或者近红外光)^[20-22],难以获得具有蓝色、绿色等发射的自由基.

为进一步丰富发光自由基的类型、拓展自由基的发光范围,科研工作者也对其它类型的自由基做了探索.例如,Rawson课题组^[23]将荧光基团(菲、蒽、苝)与二噻二唑(DTDA)自由基母体通过共价键连接得到了三例在乙腈溶液中具有蓝色发射的自由基,但该自由基对空气高度敏感.此外,理论计算表明该类自由基的发射本质上是来自荧光基团,且自由基的引入都在一定程度上淬灭了体系中荧光基团的发射.2021年,王新平课题组^[24]利用菲醌衍生物与双五氟苯基氯硼烷和 KC_8 一步反应得到了两例中性含硼自由基,实验测试表明该类自由基在四氢呋喃(THF)溶液中具有蓝色的荧光,其最大发射波长分别为458和478 nm,相比于文献报道的三芳基甲基自由基衍生物显著蓝移.近期,韩英锋课题组^[25]首次以氮杂环卡宾为起始物合成了系列具有蓝、绿色发射的发光自由基.实验及理论计算表明,以上自由基的发射均是来自于高阶激发态到基态的辐射跃迁,表现出独特的Anti-Kasha ($D_n \rightarrow D_0$)发光现象^[26].相比于多氯取代的三苯基甲基自由基衍生物的Kasha发光过程,来自于高阶激发态的Anti-Kasha型发光自由基,有效地避免了自由基窄的HOMO-SOMO能隙对发光波长的限制,可将自由基的发射波长拓展到可见光的短波范围.该工作进一步提出了利用Anti-Kasha规则设计短波发光自由基的策略.然而,目前基于氮杂环卡宾发光自由基的报道相对较少,且稳定性和发光量子效率也有待提高.因此,通过化学修饰来进一步调节氮杂环卡宾自由基的发光性质具有重要的研究意义.

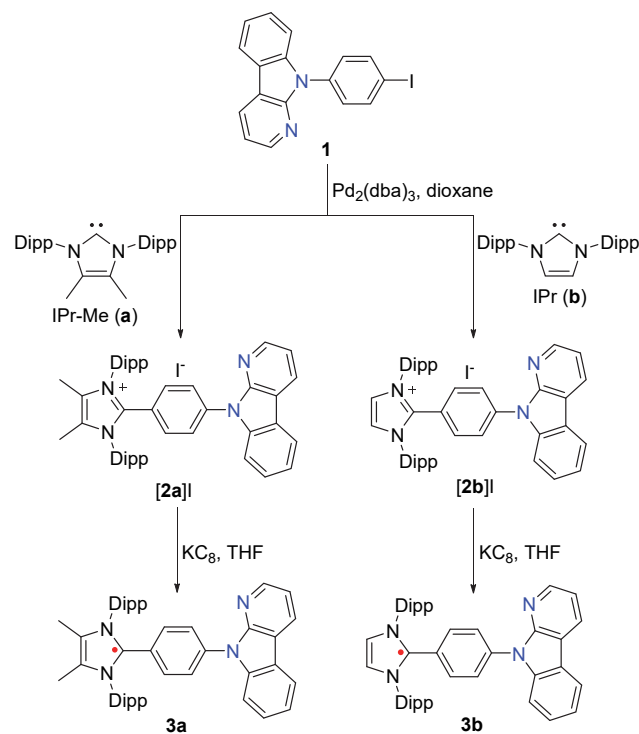
咪唑基团由于具有高的热稳定性和刚性的分子骨架结构^[27],近年研究表明将其与三苯基甲基自由基结合可进一步提高自由基的光稳定性和光致量子产率^[28-29].为了研究咪唑基团对氮杂环卡宾基发光自由基的影响,本文以9-(4-碘苯基)-9H-吡啶并[2,3-*b*]咪唑为前驱体,通过钯催化的氮杂环卡宾偶联反应以及后续的

单电子还原反应成功制备了两例中性发光自由基**3a**和**3b**.实验表明,自由基**3a**和**3b**在四氢呋喃溶液中均具有蓝色的发射,其最大发射波长分别为450和428 nm.自由基**3a**和**3b**在四氢呋喃溶液中的发光均属于荧光发射且光致量子产率分别为7.8%和8.5%.此外,通过理论计算进一步证实自由基的蓝光发射是来自高阶激发态到基态的辐射跃迁,具有Anti-Kasha发光现象.本工作表明以氮杂环卡宾为骨架单元可构筑具有Anti-Kasha发光现象的蓝光自由基,为可控合成稳定的发光自由基提供了新的研究思路.

2 结果与讨论

2.1 自由基前驱体[2a]I和[2b]I的合成与表征

通常,在自由基中心周围引入具有较大空间位阻的取代基可有效包裹未成对单电子,从而提高自由基的动力学稳定性^[30].此外,前期研究表明氮杂环卡宾的骨架结构会显著影响相应自由基的电子特性和理化性质^[31].因此,在本实验中我们选择2,6-二异丙基苯基修饰的氮杂环卡宾**a**(1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-4,5-二甲基-咪唑-2-亚基)和**b**(1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基)为起始物与9-(4-碘苯基)-9H-吡啶并[2,3-*b*]咪唑(**1**)在 $Pd_2(dba)_3$ 存在下高效合成了自由基前驱体盐[2a]I和[2b]I (Scheme 1),并通过核磁共振氢谱和碳谱(1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance, $^1H/^{13}C$ NMR),高分辨质谱(high-resolution mass spectrometry, HRMS),紫外-可



图式1 前驱体[2a]I, [2b]I和自由基**3a**, **3b**的合成路线

Scheme 1 The synthetic route of precursors [2a]I, [2b]I and radicals **3a**, **3b**

见吸收光谱(ultraviolet-visible spectrum, UV-vis)等手段对其进行了详细表征,具体合成过程见实验部分,谱图信息见图 S1~S8(见支持信息)。

我们以乙腈为溶剂,通过乙醚扩散法成功获得了化合物[2a]I和[2b]I质量较好的块状晶体,并对其进行X-射线单晶衍射测试与结构解析。单晶结构分析表明,[2a]I和[2b]I均属于单斜晶系,空间群分别为 $P2_1/c$ 和 $C2/c$,其最小结构单元均包含一个咪唑鎓盐阳离子及一个抗衡的碘负离子。咪唑鎓盐阳离子的结构如图1所示,其中卡宾碳原子C(1)均具有 sp^2 杂化方式,C(1)—C(4)键长分别为0.1467(4) nm和0.1463(4) nm与 sp^2 杂化的碳碳单键的理论长度(0.147 nm)一致^[32],表明氮杂环卡宾单元与中间桥联苯环是通过碳碳单键连接。此外,由于氮杂环卡宾上大位阻取代基(2,6-二异丙基苯基)的存在,中间桥联苯环和氮杂环卡宾不在同一平面上,其扭转角(θ)分别为42.83°和44.60°。表1列出了化合物[2a]I和[2b]I的部分键长,[2a]I和[2b]I的晶体学数据信息见表S1(见支持信息)。

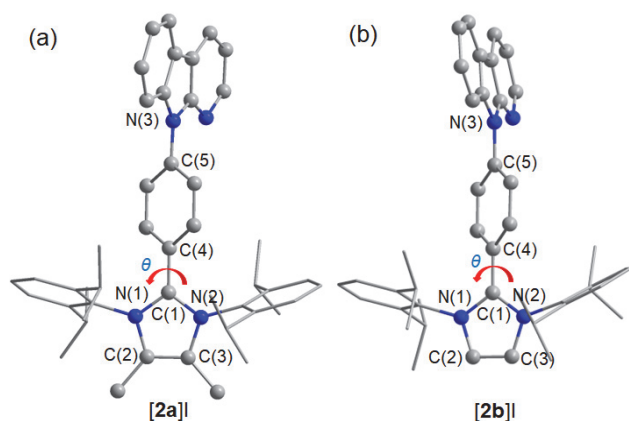


图1 前驱体[2a]I (a)和[2b]I (b)的晶体结构(抗衡阴离子和氢原子已被省略)

Figure 1 Solid-state molecular structures of [2a]I (a) and [2b]I (b) (Hydrogen atoms and anions have been omitted)

表1 化合物[2a]I和[2b]I的主要键长

Table 1 Selected bond lengths for [2a]I and [2b]I

	Bond	Distance/nm
[2a]I	C(1)—N(1)	0.1349(3)
	C(1)—N(2)	0.1345(3)
	C(1)—C(4)	0.1467(4)
	C(5)—N(3)	0.1421(4)
	C(1)—N(1)	0.1346(4)
[2b]I	C(1)—N(2)	0.1351(4)
	C(1)—C(4)	0.1463(4)
	C(5)—N(3)	0.1427(4)

为了研究化合物[2a]I和[2b]I的电化学性质,我们采用循环伏安法(CV)对两种化合物进行了测试。从图2

可以看出,化合物[2a]I和[2b]I在乙腈溶液中均具有一组可逆的还原峰,其半波电位分别为 $E_{1/2} = -2.12$ V ([2a]I)和 -2.06 V ([2b]I) vs. Fc/Fc^+ ,该结果表明化合物[2a]I和[2b]I可通过单电子还原得到稳定的中性自由物种。此外,通过对比发现亚胺盐[2b]I的半波电位 $E_{1/2}$ 相比于[2a]I向阳极移动约60 mV,表明氮杂环卡宾的骨架结构对电子特性具有明显的调节作用。

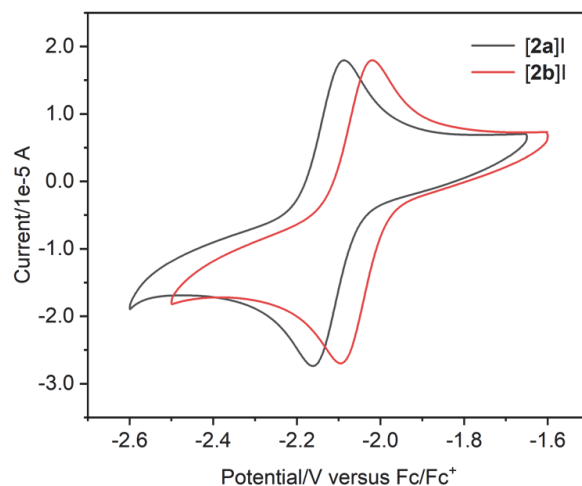


图2 前驱体[2a]I和[2b]I的循环伏安曲线

Figure 2 Cyclic voltammograms of precursors [2a]I and [2b]I nBu_4NPF_6 in CH_3CN , 100 $mV \cdot s^{-1}$ vs. Fc/Fc^+ , $c = 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$.

2.2 自由基3a和3b的合成与表征

基于电化学测试结果,我们通过化学还原成功获得了自由基3a和3b,其在惰性气氛下具有较好的稳定性,可以长时间保存,但在空气氛围中会缓慢分解。为了进一步验证合成的自由基中存在单电子,分别对3a和3b的固体样品进行了室温电子顺磁共振(EPR)测试。结果如图3所示,自由基3a和3b在四氢呋喃溶液均具有明显的顺磁信号,且其 g 因子分别为2.0029和2.0028,与

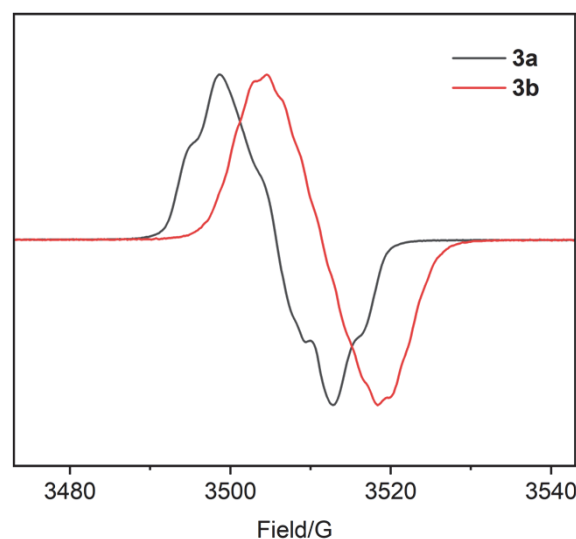


图3 自由基3a和3b在THF中的EPR谱图

Figure 3 EPR spectra of radicals 3a and 3b in THF

理想情况下自由电子的 g 值($g=2.0023$)接近,证实了样品中单电子的存在。

借助高斯 09 程序,我们通过密度泛函理论(DFT)计算对其基态结构进行优化,深入研究了两种自由基的前线分子轨道(MO)及基态的电子结构。图 4a 和 4b 为两种自由基分子优化后的基态结构,在自由基 **3a** 和 **3b** 中,中心碳原子 C(1)与前驱体一致,均为 sp^2 杂化。但是在形成自由基后 C(1)—C(4)键显著变短(**3a**: 0.1420 nm; **3b**: 0.1418 nm),其键长介于碳碳单键与碳碳双键之间。此外,氮杂环卡宾单元与中间桥联苯环的扭转角(θ)也显著变小(**3a**: 9.93°; **3b**: 16.19°),表明自由基未成对电子主要分布在氮杂环卡宾单元与中间桥联的苯环上。如图 4(c)和(d)所示,对自由基 **3a** 和 **3b** 前线分子轨道分析表明,两种化合物的单电子占据轨道(SOMO)分别为 178 α 和 170 α ,且主要分布在卡宾碳原子上;同时,由于氮杂环卡宾环和中间苯环形成了大的共轭体系,所以部分 SOMO 延伸至中间苯环的对位和间位。对比发现自由基 **3b** 的 SOMO 能量略低于 **3a**,该现象与文献报道的一致,即氮杂环卡宾的 π 电子接受能力越强所对应的能级就越低^[33]。

2.3 自由基 **3a** 和 **3b** 的光物理性质

对自由基 **3a** 和 **3b** 的 THF 溶液进行了紫外-可见吸收和室温荧光光谱测试,如图 5 所示。与前驱体[**2a**]I 和

[**2b**]I 相比(见支持信息,图 S7~S8),自由基 **3a** 和 **3b** 的吸收谱在可见光区出现一个新的宽峰,其峰值分别为 679 和 682 nm,该峰对应于自由基的特征吸收。

研究发现自由基 **3a** 和 **3b** 的四氢呋喃溶液均具有强的荧光发射,其在自然光和 365 nm 光照下的图片如图 5 所示。值得注意的是,自由基 **3a** 和 **3b** 的发射光谱测试表明其最大发射波长分别为 450 和 428 nm,对应的荧光发射能量远高于吸收谱给出的最大吸收能量,表现出明显的 Anti-Kasha 发射现象。此外,自由基 **3a** 和 **3b** 在四氢呋喃溶液中的光致量子产率分别为 7.8%和 8.5%。瞬态荧光衰减光谱测试自由基 **3a** 和 **3b** 在四氢呋喃溶液中的发光寿命都属于纳秒级别(**3a**: 5.6 ns, **3b**: 6.2 ns),表明以上自由基的发光均属于荧光发射。同时,在相同条件下也对前驱体[**2a**]I 和[**2b**]I 的发光性质进行了研究,从测试结果可以看出在相同测试条件下自由基 **3a** 的发射波长相比于前驱体[**2a**]I 略微红移,但其发射峰的形状显著不同;而自由基 **3b** 的发射波长相比于前驱体[**2b**]I 蓝移了 37 nm (见支持信息,图 S10)。此外,自由基的荧光寿命均长于前驱体(见支持信息,图 S11)。以上测试结果表明自由基表现出的短波发射不是来自于前驱体。

为了进一步研究自由基的发光机制,基于 ω B97XD/6-31G(d,p)计算了分子在 THF 溶液中的激发能。计算结果表明,自由基 **3a** 和 **3b** 的第一激发态(D1)

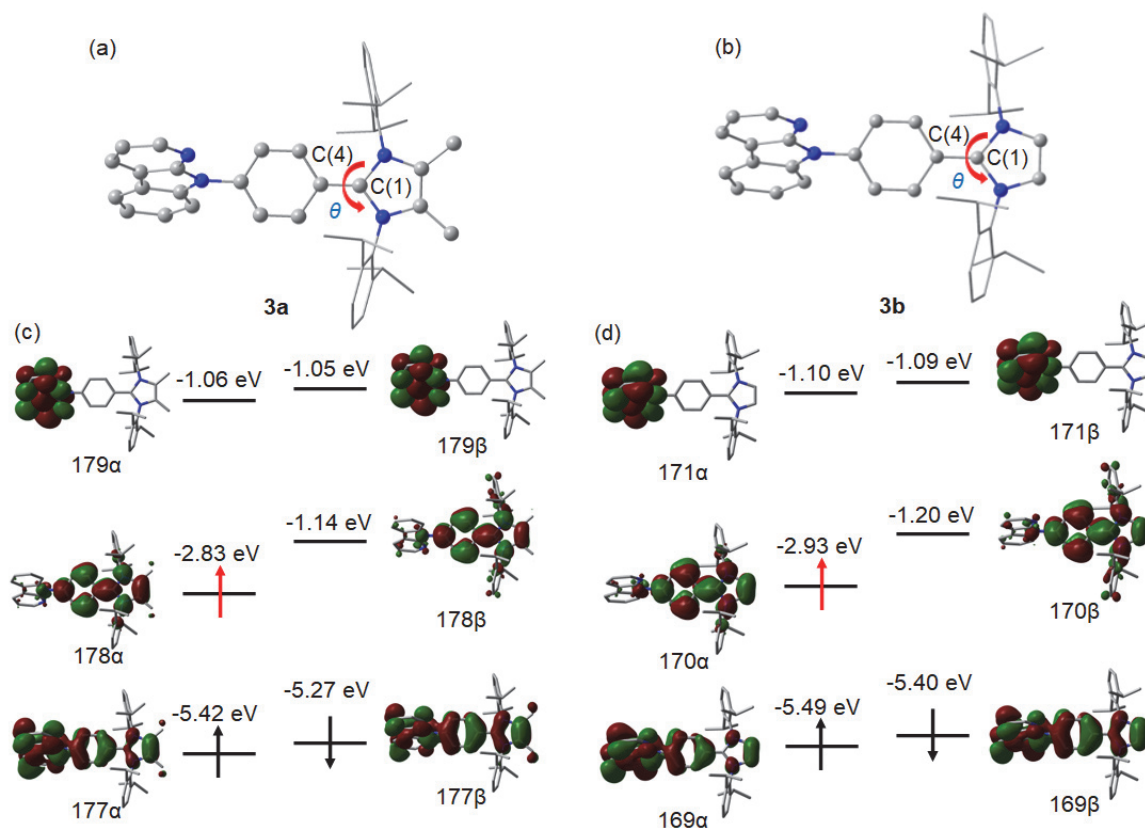


图 4 DFT 计算优化得到的 **3a** (a)和 **3b** (b)的基态结构以及 **3a** (c)和 **3b** (d)的前线分子轨道

Figure 4 Optimized ground state structure of **3a** (a) and **3b** (b) and frontier orbitals of **3a** (c) and **3b** (d) through DFT calculation

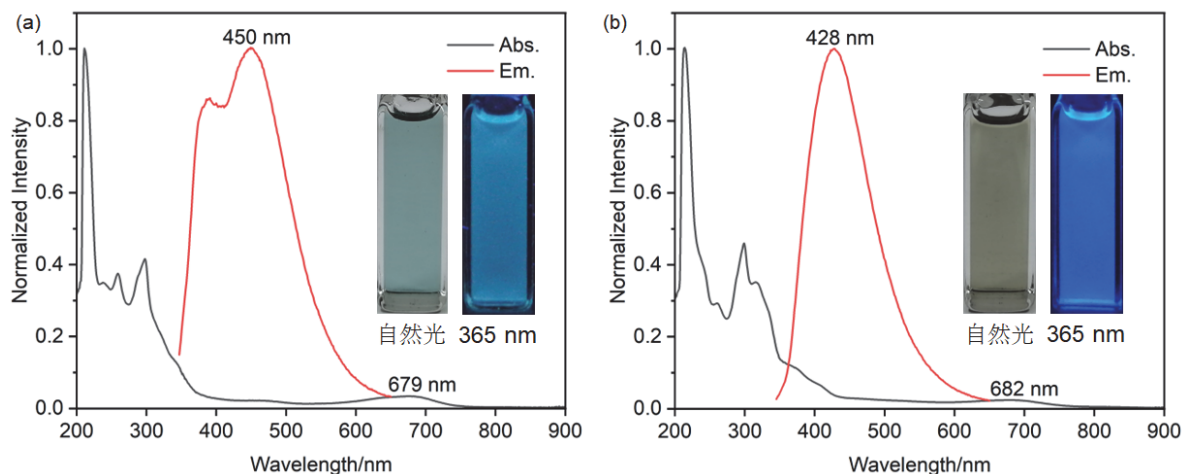


图5 自由基 **3a** (a) 和 **3b** (b) 在 THF 中的紫外可见吸收光谱以及荧光发射光谱 ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

Figure 5 Ultraviolet-visible absorption and emission spectra of radicals **3a** (a) and **3b** (b) in THF ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

主要对应于 SOMO→LUMO 的跃迁, 但其振子强度(**3a**: 0.0036, **3b**: 0.0031)都接近于零, 这意味着 D1 态具有“暗态”的性质不能有效地参与发光过程. 然而, 高阶激发态 D₃ 具有较大的振子强度值(**3a**: 0.0795, **3b**: 0.1214), 故电子在光激发后更容易跃迁到更高的激发态. 同时, 由于 D₃ 和 D₁ 激发态之间较大的能隙(0.5 eV), 有效抑制了 D₃ 到 D₁ 的内转换过程, 因此激发态电子只能直接从 D₃ 回到 D₀ 而不经 D₁, 表现出 Anti-Kasha 发光现象. D₃ 态到 D₀ 态跃迁的前线分子轨道如图 S12, S13 (见支持信息)所示. 从图可以看出跃迁前电子云主要分布在卡宾环及其直接相连的苯环上, 而跃迁后电子云转移到卡宾环的 Dipp 侧链上或者咪唑环上, 这表明对应的跃迁具有明显的电荷转移特征.

3 结论

本工作通过钯催化的偶联反应将咪唑荧光基团与氮杂环卡宾相结合, 进而经过单电子还原反应得到了两种新型的发光自由基 **3a** 和 **3b**, 并利用电子顺磁共振、紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱以及量化计算对其结构和光物理性质进行了详细研究. 实验结果表明自由基 **3a** 和 **3b** 在四氢呋喃溶液中均呈现蓝光发射, 其发射波长相比于文献报道的三芳基甲基自由基衍生物显著蓝移, 且具有中等强度的发光量子效率. 理论计算进一步证实自由基的蓝光发射是来自高阶激发态到基态的辐射跃迁, 具有 Anti-Kasha 发光现象. 本工作不仅丰富了发光自由基的种类, 而且表明氮杂环卡宾骨架单元可有效合成具有 Anti-Kasha 发光现象的自由基, 从而将自由基的发光颜色拓展到蓝光区域, 为可控合成稳定的发光自由基提供了新的研究思路.

4 实验部分

1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-4,5-二甲基-咪唑-2-亚基

(**a**)^[34], 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基(**b**)^[34]和 9-(4-碘苯基)-9H-吡啶并[2,3-*b*]咪唑(**1**)^[35]根据文献报道方法合成得到.

[**2a**]I: 氮气氛围下, 依次将氮杂环卡宾 **a** (416.5 mg, 1.00 mmol)、Pd₂(dba)₃ (18.31 mg, 0.02 mmol)、9-(4-碘苯基)-9H-吡啶并[2,3-*b*]咪唑 (370.00 mg, 1.00 mmol) 及二氧六环(30.0 mL)加入到 100 mL Schlenk 管中得棕色溶液. 先将以上混合液室温搅拌 30 min, 随后将温度升至 120 °C 反应 15 h. 待反应结束, 冷却至室温并浓缩. 向 Schlenk 管中加入正己烷, 并剧烈搅拌, 过滤并用约 50 mL 正己烷冲洗, 干燥后所得黄色固体产物即为 [**2a**]I 664.6 mg, 产率为 85%. ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ : 8.45 (dd, $J=7.7, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.32 (dd, $J=4.9, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.16 (d, $J=7.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.64~7.71 (m, 4H), 7.51 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.42~7.46 (m, 1H), 7.32~7.36 (m, 1H), 7.27~7.30 (m, 1H), 7.24 (d, $J=8.9 \text{ Hz}$, 3H), 2.46 (sept, $J=6.8 \text{ Hz}$, 4H), 2.21 (s, 6H), 1.28 (d, $J=6.7 \text{ Hz}$, 12H), 1.10 (d, $J=6.8 \text{ Hz}$, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN) δ : 152.01, 147.12, 146.46, 143.41, 140.69, 139.55, 133.40, 131.47, 131.14, 129.70, 129.41, 128.26, 127.85, 126.94, 122.62, 122.35, 122.27, 120.21, 118.15, 117.45, 110.85, 29.71, 25.02, 23.72, 10.49; HRMS (ESI, positive ions) calcd for C₄₆H₅₁N₄ (M+H)⁺ 659.4108, found 659.4102. Anal. calcd for [**2a**]I, C₄₆H₅₁N₄I (786.85): C 70.22, H 6.53, N 7.12; found C 70.35, H 6.68, N 7.18.

[**2b**]I: 氮气氛围下, 依次将氮杂环卡宾 **b** (388.5 mg, 1.00 mmol)、Pd₂(dba)₃ (18.31 mg, 0.02 mmol)、9-(4-碘苯基)-9H-吡啶并[2,3-*b*]咪唑(370.00 mg, 1.00 mmol)及二氧六环(30 mL)加入到 100 mL Schlenk 管中得棕色溶液. 先将以上混合液室温搅拌 30 min, 随后将温度升至 120 °C 反应 15 h. 待反应结束, 冷却至室温并浓缩. 向 Schlenk 管中加入正己烷, 并剧烈搅拌, 过滤并用约 50 mL 正己烷冲洗, 干燥后所得黄色固体产物即为 [**2b**]I

576.3 mg, 产率为 76%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ : 8.46 (dd, $J=7.7$, 1.6 Hz, 1H), 8.33 (dd, $J=4.8$, 1.6 Hz, 1H), 8.16 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.02 (s, 2H), 7.76 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.43~7.45 (m, 1H), 7.32~7.36 (m, 1H), 7.26~7.31 (m, 2H), 7.23 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.57 (sept, $J=6.8$ Hz, 4H), 1.29 (d, $J=6.8$ Hz, 12H), 1.15 (d, $J=6.8$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ : 151.94, 147.09, 146.01, 141.26, 139.43, 133.32, 131.33, 130.85, 129.70, 128.24, 127.27, 126.38, 122.66, 122.35, 122.29, 118.96, 117.46, 110.84, 30.18, 25.57, 22.87; HRMS (ESI, positive ions) calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{N}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 631.3795, found 631.3765. Anal. calcd for **[2b]I**, $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{I}$ (758.79): C 69.65, H 6.24, N 7.38; found C 70.03, H 6.45, N 7.52.

3a: 将前驱体亚胺盐**[2a]I** (235.89 mg, 0.30 mmol) 的无水 THF 溶液(10.0 mL)冷却至 -35°C 得到澄清的黄色溶液, 在该温度下将 KC_8 (48.59 mg, 0.36 mmol) 缓慢加入至上述溶液, 溶液颜色迅速加深得到深褐色浑浊液。随后反应温度自然升温至室温并持续搅拌 4 h。将溶剂减压抽干并加入无水正己烷提取, 经硅藻土过滤得到黑褐色溶液, 再将正己烷抽干得到黑色的固体产物粉末 **3a** 187.93 mg, 产率为 95%。Anal. calcd for **3a**, $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_4$ (659.94): C 83.72, H 7.79, N 8.49; found C 83.43, H 7.16, N 8.12.

3b: 将前驱体亚胺盐**[2b]I** (227.49 mg, 0.30 mmol) 的无水 THF 溶液(10.0 mL)冷却至 -35°C 得到澄清的黄色溶液, 在该温度下缓慢将 KC_8 (48.59 mg, 0.36 mmol) 加入至上述溶液, 溶液颜色迅速加深得到深褐色浑浊液。随后反应温度自然升温至室温并持续搅拌 4 h。将溶剂用油泵抽干并加入无水正己烷提取, 经硅藻土过滤得到黑褐色溶液, 再将正己烷抽干得到黑色的固体产物粉末 **3b** 168.58 mg, 产率为 89%。Anal. calcd for **3b**, $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{N}_4$ (631.89): C 83.64, H 7.50, N 8.87; found C 83.33, H 7.21, N 8.43.

References

- Peng, Q.; Obolda, A.; Zhang, M.; Li, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7091.
- Zhao, X.; Gong, J.; Alam, P.; Ma, C.; Wang, Y.; Guo, J.; Zeng, Z.; He, Z.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Wong, K. S.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 1912.
- Teki, Y. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 980.
- Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11845.
- Ai, X.; Evans, E. W.; Dong, S.; Gillett, A. J.; Guo, H.; Chen, Y.; Hele, T. J. H.; Friend, R. H.; Li, F. *Nature* **2018**, *563*, 536.
- Ito, M.; Shirai, S.; Xie, Y.; Kushida, T.; Ando, N.; Soutome, H.; Fujimoto, K. J.; Yanai, T.; Tabata, K.; Miyata, Y.; Kita, H.; Yamaguchi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201965.
- Zhou, Z.; Lai, W.; Yang, P.; Wang, X.; Xie, S.; Zeng, Z. *Chin. J. Lumines.* **2021**, *42*, 379 (in Chinese). (周志彪, 赖伟铭, 杨朋, 王欣浩, 谢胜, 曾泽兵, 发光学报, **2021**, *42*, 379.)
- Ji, L.; Shi, J.; Wei, J.; Yu, T.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908015.
- Zou, S.-J.; Shen, Y.; Xie, F.-M.; Chen, J.-D.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 788.
- Cui, Z.; Abdurahman, A.; Ai, X.; Li, F. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1129.
- (a) Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y. J.; Seo, J.-A.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1946. (b) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915. (c) Xu, Y.; Xu, P.; Hu, D.; Ma, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1030. (d) Wang, Y.-F.; Li, M.; Teng, J.-M.; Zhou, H.-Y.; Chen, C.-F. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2106418.
- (a) Zhou, T.; Qian, Y.; Wang, H.; Feng, Q.; Xie, L.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 557 (in Chinese). (周涛, 钱越, 王宏健, 冯全友, 解令海, 黄维, 化学学报, **2021**, *79*, 557.) (b) Zhou, L.; Chen, J.-X.; Ji, S.; Chen, W.-C.; Huo, Y. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 359 (in Chinese). (周路, 陈嘉雄, 籍少敏, 陈文斌, 霍延平, 化学学报, **2022**, *80*, 359.)
- (a) Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484. (b) Tang, M.-C.; Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7249. (c) Sun, H.; Shen, S.; Zhu, L. *ACS Materials Lett.* **2022**, *4*, 1599. (d) Zhang, D.-W.; Li, M.; Chen, C.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213130.
- Zhang, L.; Zhao, W.-L.; Li, M.; Lu, H.-Y.; Chen, C.-F. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1030 (in Chinese). (张亮, 赵文龙, 李猛, 吕海燕, 陈传峰, 化学学报, **2020**, *78*, 1030.)
- Guo, H.; Peng, Q.; Chen, X.-K.; Gu, Q.; Dong, S.; Evans, E. W.; Gillett, A. J.; Ai, X.; Zhang, M.; Credgington, D.; Coropceanu, V.; Friend, R. H.; Brédas, J.-L.; Li, F. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 977.
- Burrezo, P. M.; Jiménez, V. G.; Blasi, D.; Ratera, I.; Campaña, A. G.; Veciana, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 16282.
- Liu, C.-H.; Hamzehpoor, E.; Sakai-Otsuka, Y.; Jadhav, T.; Perepichka, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 23030.
- Cho, E.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17782.
- Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- Chen, L.; Arnold, M.; Kittel, Y.; Blinder, R.; Jelezko, F.; Kuehne, A. J. C. *Adv. Optical Mater.* **2022**, *10*, 2102101.
- Matsuda, K.; Xiaotian, R.; Nakamura, K.; Furukori, M.; Hosokai, T.; Anraku, K.; Nakaod, K.; Albrecht, K. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 13443.
- Hattori, Y.; Kitajima, R.; Ota, W.; Matsuo, R.; Kusamoto, T.; Satofg, T.; Uchida, K. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 13418.
- (a) Beldjoudi, Y.; Osorio-Román, I.; Nascimento, M. A.; Rawson, J. M. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2794. (b) Beldjoudi, Y.; Nascimento, M. A.; Cho, Y. J.; Yu, H.; Aziz, H.; Tonouchi, D.; Eguchi, K.; Matsushita, M. M.; Awaga, K.; Osorio-Roman, I.; Constantinides, C. P.; Rawson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6260. (c) Beldjoudi, Y.; Arauzo, A.; Campo, J.; Gavey, E. L.; Pilkington, M.; Nascimento, M. A.; Rawson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6875.
- Feng, Z.; Chong, Y.; Tang, S.; Ruan, H.; Fang, Y.; Zhao, Y.; Jiang, J.; Wang, X. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1297.
- (a) Li, X.; Wang, Y.-L.; Chen, C.; Ren, Y.-Y.; Han, Y.-F. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 5367. (b) Li, X.; Wang, Y.-L.; Chen, C.; Han, Y.-F. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203242.
- Demchenko, A. P.; Tomin, V. I.; Chou, P.-T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13353.
- Im, Y.; Lee, H. L.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2019**, *70*, 48.
- Cho, E.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10794.
- (a) Abdurahman, A.; Hele, T. J. H.; Gu, Q.; Zhang, J.; Peng, Q.; Zhang, M.; Friend, R. H.; Li, F.; Evans, E. W. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1224. (b) Lu, C.; Cho, E.; Cui, Z.; Gao, Y.; Cao, W.; Brédas, J.-L.; Coropceanu, V.; Li, F. *Adv. Mater.* **2022**, *35*, 2208190.
- Tang, B.; Zhao, J.; Xu, J.-F.; Zhang, X. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1192.
- Zhao, J.; Li, X.; Han, Y.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14428.
- (a) Zavitsas, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 897. (b) Das, P.; Elder, T.; Brennessel, W. W.; Chmely, S. C. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 88050.
- Mahoney, J. K.; Jazsar, R.; Royal, G.; Martin, D.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6206.
- Zhu, S.; Liang, R.; Jiang, H. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7949.
- Cigán, M.; Danko, P.; Brath, H.; Čakurda, M.; Fišera, R.; Donovalová, J.; Filo, J.; Weis, M.; Jakabovič, J.; Novota, M.; Gáplovský, A. *Molecules* **2019**, *24*, 237.

(Cheng, F.)