

10-甲基-10*H*-吩噻嗪-5,5-二氧化物衍生物的合成及其
光物理和电化学性质

郑月游 谢琼琳 王炳喜*

(福州大学材料科学与工程学院 福州 350116)

摘要 设计并合成了四种基于 10-甲基-10*H*-吩噻嗪-5,5-二氧化物为受体(A), 9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(DMAC)或吩噻嗪(PXZ)为给体(D)的分子内电荷转移荧光化合物 **1a**、**1b**、**2a** 和 **2b**, 并研究它们的光物理和电化学性质. 结果表明: **2a** 甲苯溶液的最大发射波长(λ_{max})和除氧后的荧光量子效率(Φ_{f})分别为 422 nm 和 0.367, 而 **1a** 和 **1b** 分别为 455 nm、0.083 和 511 nm、0.098. 室温下 **1a** 和 **1b** 掺杂的 PMMA 薄膜的荧光寿命(τ_{flm})分别为 5.78 和 20.00 μs . 根据 77 K 时的时间分辨荧光和磷光光谱得到 **1a** 和 **1b** 的最低单重态(S_1)-最低三重态(T_1)的能级差 ΔE_{ST} 分别为 0.203 和 0.177 eV, 表明它们都是潜在的热激活延迟荧光(TADF)材料. 热重分析表明四种化合物热分解温度高于 420 $^{\circ}\text{C}$.

关键词 蓝光; 热激活延迟荧光; 吩噻嗪; 最低单重态-最低三重态的能级差; 光物理性质; 含时密度泛函理论

Synthesis and Photophysical and Electrochemical Properties of
10-Methyl-10*H*-phenothiazine-5,5-dioxide Derivatives

Zheng, Yueyou Xie, Qionglin Wang, Bingxi*

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116)

Abstract Based on 10-methyl-10*H*-phenothiazine-5,5-dioxide unit as an acceptor and 9,10-dihydro-9,9-dimethyl-acridine (DMAC) or phenoxazine (PXZ) as donors, four intramolecular charge transfer (ICT) compounds were designed and synthesized by Buchwald-Hartwig cross coupling reactions. Their ground-state geometries were optimized with density functional theory (DFT) at B3LYP level and vertical transition energies were calculated using the optimal Hartree-Fock (HF) exchange method. Resulting compounds were characterized by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, liquid chromatography-mass (LC-MS) spectrometry and hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry (QTOF). Their photophysical properties were systematically investigated. The results show that compound **2a** has maximum emission wavelength (λ_{max}) of 422 nm in toluene and its oxygen-free one has photoluminescence quantum yield (PLQY) of 0.367. The λ_{max} and PLQY for **1a** and **1b** are 455 nm, 0.083 and 511 nm, 0.098, respectively. Transient photoluminescence decay curves for 5 wt% **1a** and **1b** doped in PMMA films indicate that their delayed fluorescence lifetimes are 5.78 and 20.00 μs , respectively. According to the time-resolved fluorescence and phosphorescence spectra of **1a** and **1b** doped in PMMA films at 77 K, their energy gaps (ΔE_{ST}) between the lowest singlet state (S_1) and the lowest triplet excited state (T_1) are determined to be 0.203 and 0.177 eV, respectively, which are consistent with the theoretical values 0.232 and 0.295 eV calculated with time-dependent density functional theory (TD-DFT). As a result, **1a** and **1b** are expected to be potential thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials. The electrochemical properties of the four compounds in dichloromethane solution were determined through cyclic voltammetry using TBAPF₆ as supporting electrolyte and ferrocene as internal standard. The HOMO energy levels of **1a**, **1b**, **2a** and **2b** are estimated to be -5.369, -5.111, -5.412 and -5.075 eV, respectively. The thermal properties of the four compounds were investigated by thermal gravimetric analysis under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and all compounds show good thermal stability with decomposition temperatures above 420 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords blue light; thermally activated delayed fluorescence (TADF); phenothiazine; energy gap between the lowest singlet state and the lowest triplet state; photophysical properties; time-dependent density functional theory (TD-DFT)

* E-mail: wangbx08@163.com

Received October 9, 2015; revised December 1, 2015; published online December 15, 2015.

Project supported by the Science and Technology Development Foundation of Fuzhou University (No. 2010XQ02).

福州大学科技发展基金(No. 2010XQ02)资助项目.

有机发光二极管(OLED)因具有发光视角宽、响应速度快、主动发光、超薄、重量轻、全固化、可制作柔性器件等优点,开辟了新一代的平板显示技术,在平板显示和白光照明等领域逐步走向产业化^[1]. OLED 发光材料可分为荧光、磷光和热激活延迟荧光(TADF)材料.磷光和 TADF 材料都能充分利用三重态激子,所制备的器件突破了荧光器件发光效率 25% 的理论极限.磷光材料需要使用重金属如 Ir(III)、Pt(II)、Ru(II)等^[2,3],因它们在地壳中含量稀少、价格昂贵等原因已严重阻碍 OLED 的产业化进程. TADF 材料可以采用纯有机分子而不需要重金属元素,已成为近 3 年来的研究热点之一.但是,传统有机分子的 S_1 能级比 T_1 能级高约 0.5~1.0 eV,只有通过合理的分子设计,使 ΔE_{ST} 降至足够低(一般为 0.3 eV 以下)时,才能有效地促进三重态激子的反向系间窜跃(RISC),发出延迟荧光.目前,在已报道的 TADF 文献中,含砜类结构单元的衍生物因可获得蓝光 TADF 材料而备受青睐.2012 年张其胜等^[4]报道了以二苯胺、双(4-特丁基苯)胺和 3,6-二特丁基咪唑作为给体与二苯基砜作为受体的三种荧光材料,它们在无氧甲苯溶液中的光致发光(PL)量子效率(PLQY)依次为 0.57、0.65 和 0.69, λ_{max} 依次为 402、419 和 404 nm,延迟荧光寿命(τ_d)为 90~270 μ s, ΔE_{ST} 的实验值分别为 0.54、0.45 和 0.32 eV.2013 年, Wu 等^[5]用甲氧基代替 3,6-二特丁基咪唑上的特丁基得到新型的 TADF 材料双[4-(3,6-二甲氧基咪唑基)苯基]砜(DMOC-DPS),使 ΔE_{ST} 由 0.32 降至 0.21 eV, λ_{max} 红移至 445 nm, τ_d 也由 270 μ s 减小至 90 μ s, PLQY 降为 0.56.2014 年,张其胜等^[6]报道了三种基于二苯基砜的 TADF 材料 PPZ-DPS、PXZ-DPS 和 DMAC-DPS,它们在无氧甲苯溶液中的 PLQY 和 λ_{max} 分别为 0.03 和 577 nm, 0.81 和 507 nm, 0.80 和 460 nm,其中 PXZ-DPS 和 DMAC-DPS 的 ΔE_{ST} 分别为 0.08 和 0.09 eV,二者的 τ_d 分别为 2.5 μ s 和 7.1 μ s.2014 年,黄斌等^[7]也报道了一系列以 3,6-二特丁基咪唑为给体和二苯基砜为受体的 TADF 材料,它们在无氧甲苯溶液中的 PLQY 为 0.507~0.777,发光波长为 404~422 nm, τ_d 为 234~285 μ s, ΔE_{ST} 的计算值为 0.22~0.39 eV.2014 年,王辉等^[8]报道了性能优越的基于 9-噻吨酮为受体的砜类 TADF 材料 TXO-TPA 和 TXO-PhCz,两者的 PLQY 分别为 0.830 和 0.902, ΔE_{ST} 分别为 0.052 和 0.073 eV,在甲苯溶液中的 λ_{max} 分别为 586 和 522 nm.综上所述,已报道的砜类 TADF 材料的受体主要为二苯基砜和 9-噻吨酮两类,基于 10-甲基-10*H*-吩噻嗪-5,5-二氧化物的砜类荧光材料还鲜见报道.而且,环状砜类衍生物的光老化稳定性优于非环状的结构.

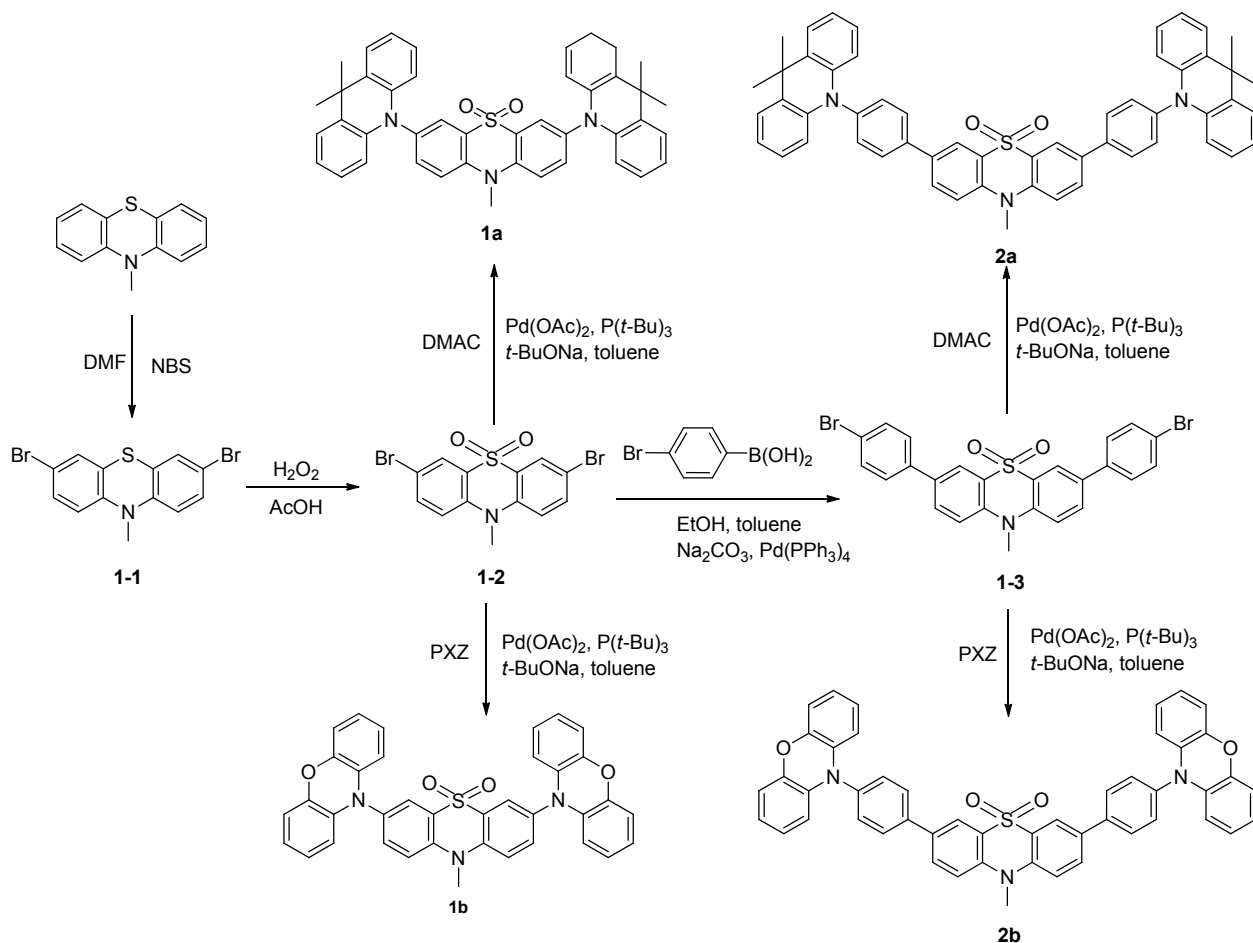
本文设计了四种基于 10-甲基-10*H*-吩噻嗪-5,5-二氧化物为受体的发光材料 **1a**、**1b**、**2a** 和 **2b**,合成路线见 Scheme 1.利用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)的计算方法分析它们基态与激发态的电子状态和几何结构,通过核磁、红外和质谱表征其结构,采用紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、荧光光谱、循环伏安曲线和热失重分析等研究了它们的光物理性质.其中,化合物 **2a** 具有较好的光致发光效率.根据瞬态发光衰减曲线、时间分辨荧光光谱和磷光光谱数据,可以推测 **1a** 和 **1b** 为潜在的 TADF 材料.

1 结果与讨论

采用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-31G*水平对四种化合物基态的几何结构进行优化.计算获得四种化合物的 HOMO 和 LUMO 的电子云分布(见图 1)、HOMO 和 LUMO 能级以及两者之间的能隙(E_g),见表 1.由图 1 可知,在四种化合物基态结构中给体和相邻苯环间呈现出大的二面角 79.8°~89.6°,归因于 DMAC 和 PXZ 大的空间位阻^[6,9],HOMO 的电子云主要分布在给体上,而 LUMO 则主要分布于受体上,由于 HOMO 与 LUMO 间的交叠较小,有利于获得小的 ΔE_{ST} .由表 1 可知,化合物 **1a** 和 **2a** 具有较高的 HOMO 能级,分别为 -5.000 和 -4.893 eV,且它们的 E_g 分别高达 3.511 和 3.423 eV.鉴于蓝光发射材料需要高的 E_g 和高的三重态能级^[10],因此 **1a** 和 **2a** 可能发蓝光.

为了计算这四种 ICT 化合物的 ΔE_{ST} ,我们采用了黄淑萍等^[11]报道的最优 Hartree-Fock (HF)交换方法,在基态优化的基础上,使用 TD-DFT 对四种化合物进行垂直激发计算,获得了最低激发单重态的垂直激发能 [$E_{VA}(S_1)$]、最低激发三重态的垂直激发能 [$E_{VA}(T_1)$]和电荷转移量[CT amount (q)]等数据(见辅助材料表 S1).计算出四种化合物 S_1 的最低振动能级与基态最低振动能级之间的能级差 [$E_{0-0}(S_1)$]、最低电荷转移三重态(3CT)的最低振动能级与基态最低振动能级之间的能级差 [$E_{0-0}(^3CT)$],以及最低局域三重态(3LE)的最低振动能级与基态最低振动能级之间的能级差 [$E_{0-0}(^3LE)$].比较 $E_{0-0}(^3CT)$ 和 $E_{0-0}(^3LE)$ 的大小,根据能量最低原理,取较小者作为电荷转移(CT)化合物的 T_1 最低振动能级与基态最低振动能级之间的差值 [$E_{0-0}(T_1)$].最终化合物的 ΔE_{ST} 由公式(1)求得, ΔE_{ST} 理论计算值见表 1.由表可知, **1a** 和 **1b** 的 ΔE_{ST} 分别为 0.232 和 0.295 eV,表明它们可能是 TADF 材料.

$$\Delta E_{ST} = E_{0-0}(S_1) - E_{0-0}(T_1) \quad (1)$$



图式 1 化合物 1a、1b、2a 和 2b 的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes of compounds 1a, 1b, 2a and 2b

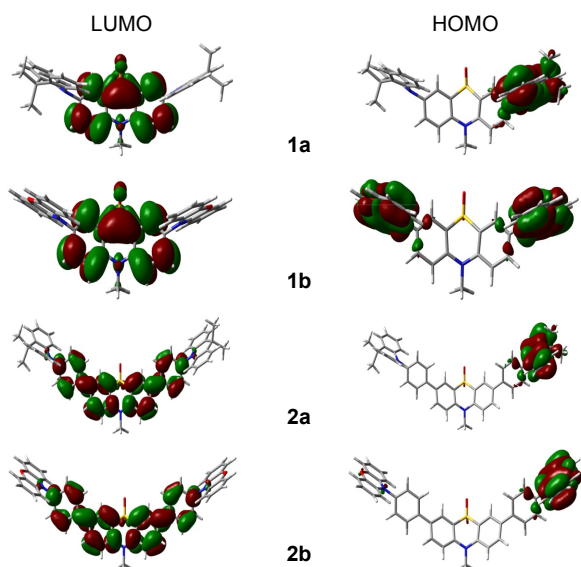


图 1 B3LYP/6-31G*计算的四种化合物的 HOMO 和 LUMO 电子云分布图

Figure 1 HOMO and LUMO of the four compounds calculated at B3LYP/6-31G* level

表 1 化合物的 HOMO 能级、LUMO 能级、 E_g 和 ΔE_{ST} 值Table 1 HOMO and LUMO energy levels, E_g and ΔE_{ST} of the four compounds

Compd.	1a	1b	2a	2b
HOMO/eV	-5.369	-5.111	-5.412	-5.075
HOMO/eV ^a	-5.000	-4.778	-4.893	-4.661
E_g /eV	3.873	3.440	3.302	3.231
E_g /eV ^a	3.511	3.167	3.423	3.101
LUMO/eV	-1.496	-1.671	-2.11	-1.844
LUMO/eV ^a	-1.489	-1.611	-1.470	-1.560
ΔE_{ST} /eV	0.203	0.177	0.499	0.504
ΔE_{ST} /eV ^a	0.232	0.295	0.438	0.317

^a 四种化合物能级的理论计算值; 未标注数据均为实验值.

1.1 紫外-可见吸收光谱

图 2 为四种化合物在甲苯溶液中的紫外-可见吸收光谱. 这四种化合物的吸收光谱包含两组吸收峰, 其中 250~310 nm 的吸收峰归属于化合物中给体(DMAC 或 PXZ)与受体间的 π - π^* 跃迁吸收, 而 310~425 nm 的吸收峰则是由分子内电荷转移产生的. 有机材料的 E_g 可由吸收光谱长波长的起始值(λ_{onset})代入公式(2)^[12]计算获得.

$$E_g = h\nu = hc/\lambda_{\text{onset}} \approx 1240.7/\lambda_{\text{onset}} \quad (2)$$

其中 h 为普朗克常量, c 为光速.

由图 2 计算得到化合物 **1a**、**1b**、**2a** 和 **2b** 的 E_g 分别为 3.873、3.440、3.302 和 3.231 eV. 比较表 1 数据可知, E_g 实验值与理论计算值基本吻合. 其中, DMAC 作为给体的化合物 **1a** 和 **2a** 的 E_g 高于 PXZ 作为给体的化合物 **1b** 和 **2b**, 这是因为 PXZ 中氧原子的孤对电子增强了给电子能力且增大了共轭程度, 从而导致分子内电荷转移 (ICT) 程度的增加和窄的 E_g , 该结果与已报道的 DMAC 和 PXZ 作为给体的二苯基砜发光材料类似^[6]. 此外, 将 **1a** 和 **1b** 与 **2a** 和 **2b** 相比, 发现具有 D-A-D 型结构(**1a** 和 **1b**)的 E_g 高于相应的 D- π -A- π -D 型结构(**2a** 和 **2b**), 与理论计算数据的趋势一致.

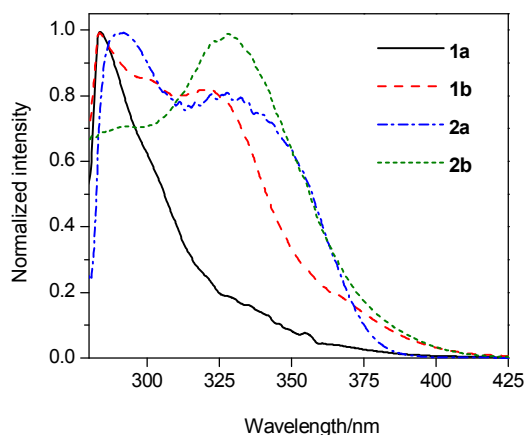


图 2 四种化合物在甲苯中归一化后的吸收光谱

Figure 2 Normalized UV-vis absorption spectra of the four compounds in toluene

1.2 荧光光谱

图 3 是四种化合物在甲苯溶液中的荧光发射光谱. 它们呈现出无结构特征的宽发射谱带, 常归因于从给体单元到受体单元的分子内电荷转移^[4,5]. **1a**、**1b**、**2a** 和 **2b** 的最大发射波长依次为 455 (淡蓝光)、511 (黄绿光)、422 (深蓝光) 和 459 nm (淡蓝光), 发光波长与理论计算结果较相符 (表 2). 将 **1a** 和 **2a** 与 **1b** 和 **2b** 进行对比, 发现当给体由 DMAC 改变为 PXZ 时引起 λ_{max} 的明显红移, 红移程度分别为 56 和 37 nm, 说明给体的给电子能力增加不利于设计蓝光分子. **2a** 和 **2b** 的 λ_{max} 都明显小于相应的 **1a** 和 **1b**, 表明在给体和受体间引入桥接苯环, 使 λ_{max} 发生蓝移, 蓝移程度分别为 33 和 52 nm. 综上所述, 采用不同给体和引入桥接苯环都可达到对 λ_{max} 在一定范围内进行调节.

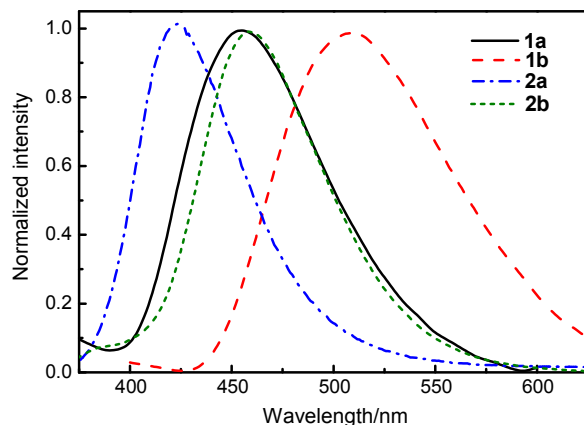


图 3 四种化合物在甲苯溶液中的荧光发射光谱

Figure 3 Normalized photoluminescence spectra of the four compounds in toluene

1.3 光物理性质

采用积分球附件测试四种化合物在甲苯溶液中 (有氧) 的荧光量子效率 (Φ_f) 和无氧 (通过向溶液鼓氩气 10 min 以达到除氧效果) 条件下的荧光量子效率 (Φ_d). 如表 2 所示, 有氧情况下, 这四种化合物的 Φ_f 值为 0.014~0.267. 除氧后, 它们的量子效率都有不同程度的增加, **1a**、**1b**、**2a** 和 **2b** 的量子效率依次增加到 0.083、0.098、0.367 和 0.105, 可能原因是除氧后抑制了氧气对三重态激子的淬灭作用, 也增强了激子从 T_1 到 S_1 态的反向系间窜跃. 无论是有氧还是无氧条件, 化合物 **2a** 和 **2b** 的量子效率都明显高于对应的 **1a** 和 **1b**, 说明 **2a** 和 **2b** 分子结构中受体单元共轭程度的增加使得跃迁的振子强度 (f) 增大, 有利于激子的辐射衰减. 为了进一步判断这四种化合物是否为 TADF 材料, 采用 340 nm LED 激发光源测试瞬态光致发光衰减曲线, 拟合得到甲苯溶液中的荧光寿命 (τ_f). 它们的 τ_f 分布在 2.68~16.34 ns 之间, 纳秒级别寿命属于瞬时荧光 (见图 4a 和 4c, **2a** 和 **2b** 见辅助材料图 S3). 向甲苯溶液鼓氩气除氧 10 min 后, 四种化合物的发光寿命都不同程度的延长 (见表 2). 尤其 **1b** 瞬态发光衰减曲线显示出两部分的衰减, 分别为 46.77 ns 和 1.02 μ s, 归属于瞬时荧光和延迟荧光, 延迟部分的寿命 (τ_d) 比瞬时部分的寿命 (τ_p) 大约两个数量级 (见图 4c). 在 300 K 氮气环境中, 进一步测试了四种化合物分别以质量分数 5% 掺杂的 PMMA 薄膜的衰减曲线, 其中 **1a** 和 **1b** 的 τ_{film} 分别为 5.78 μ s 和 20.00 μ s (图 4b 和 4d), 延迟荧光寿命均较短. 在 TADF 器件中, 材料的延迟寿命越大, 在高电流密度时易发生三重态-三重态湮灭, 导致器件出现效率滚降, 因此材料具有较小的延迟寿命对稳定 TADF 器件的效率具有重要意义^[6,13].

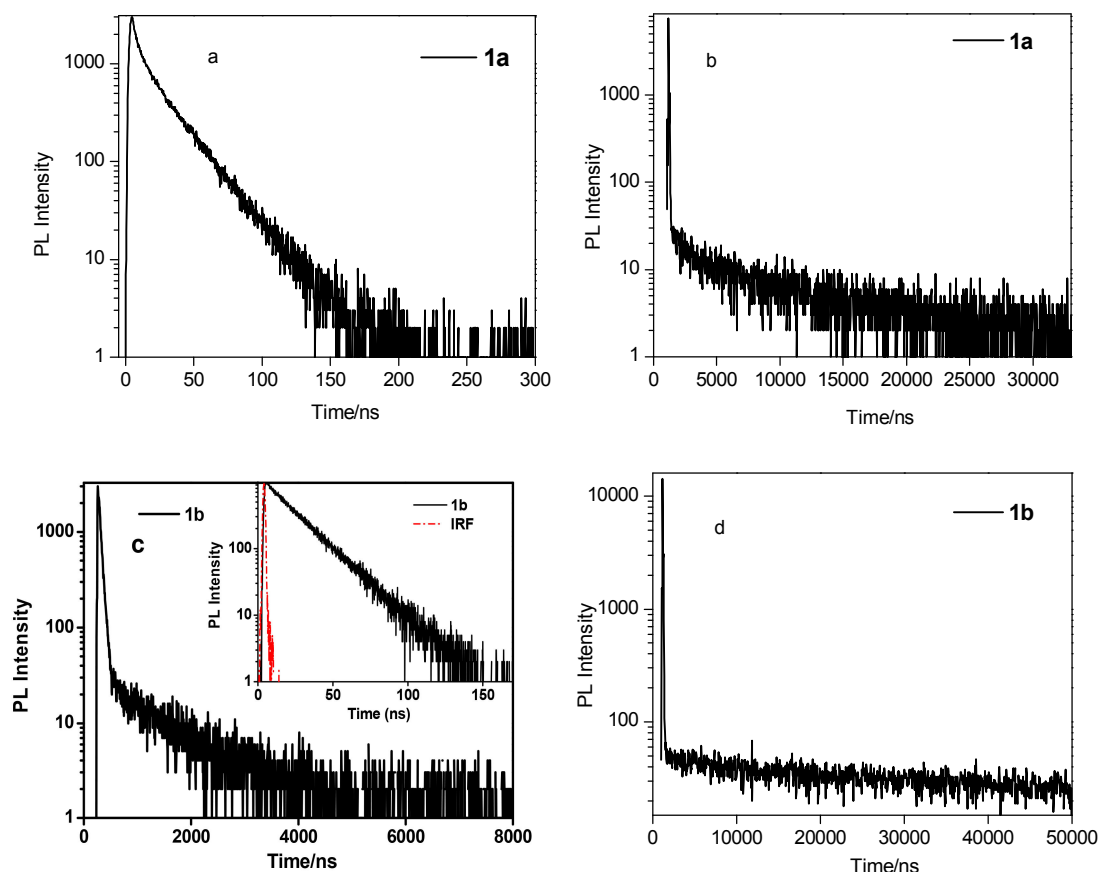


图4 (a)和(c)为 300 K 时 **1a** 和 **1b** 在无氧甲苯溶液中的瞬态发光衰减曲线; (b)和(d)为 300 K 时 **1a** 和 **1b** 的 PMMA 薄膜的瞬态发光衰减曲线

Figure 4 Transient photoluminescence decay curves of **1a** and **1b** in oxygen free toluene at 300 K (a) and (c), and PMMA films doped with 5 wt% **1a** and **1b** at 300 K (b) and (d)

表2 四种化合物的光物理性质

Table 2 Photophysical properties of the four compounds

	1a	1b	2a	2b
$\lambda_{\max}/\text{nm}$	455	511	422	459
$\lambda_{\max}^a/\text{nm}$	418	462	417	459
Φ_f	0.053	0.014	0.267	0.091
Φ_d	0.083	0.098	0.367	0.105
$\Delta\Phi$	0.030	0.084	0.100	0.014
τ_f/ns	12.73	16.34	4.06	2.68
τ_p/ns	23.12	46.77	5.97	3.21
$\tau_d/\mu\text{s}$		1.02		
$\tau_{\text{film}}/\mu\text{s}$	5.78	20.00		

^a 四种化合物 $\lambda_{\max}$ 的理论计算值(计算方法见辅助材料公式 S-1); 未标注数据均为实验值。

为了得到四种化合物的 ΔE_{ST} 值, 在 77 K 氮气环境中, 采用 340 nm LED 激发光源, 测试了四种化合物掺杂的 PMMA 薄膜的时间分辨荧光(TFL)和时间分辨磷光(TPH)光谱。由 **1a** 和 **1b** 的 TFL 和 TPH 曲线的最大斜率处作切线^[14], 如图 5 所示(**2a** 和 **2b** 见辅助材料图 S4), 求得化合物 **1a** 和 **1b** 的 ΔE_{ST} 为分别为 0.203 和 0.177 eV。四

种化合物 ΔE_{ST} 的实验值和计算值列于表 1, 可见实验值与量化计算结果误差小于 0.2 eV。上述发光寿命和 ΔE_{ST} 的分析结果表明, **1a** 和 **1b** 具有 TADF 材料的重要特征。

1.4 电化学性质

循环伏安测试以四丁基六氟磷酸铵为支持电解质, 二茂铁为内标, CH_2Cl_2 为溶剂, 在一个三电极(参比电极为 Ag/AgCl 电极, 铂丝为工作电极和铂片为辅助电极)体系中进行, 扫描速度 0.1 V/s。四种化合物的循环伏安曲线如图 6。根据氧化峰的起始电位, 计算得四种化合物的 HOMO 能级依次为 -5.37、-5.11、-5.41 和 -5.08 eV。它们的 LUMO 能级由 HOMO 能级加上 E_g 得到, 分别为 -1.50、-1.67、-2.11 和 -1.84 eV。HOMO 和 LUMO 能级的实验值和量化计算理论值均列于表 1。实验值与计算值相符较好。**1b** 和 **2b** 的 HOMO 能级接近于 ITO 玻璃(-4.5~-5.0 eV), 表明它们的 HOMO 能级与 ITO 玻璃的 HOMO 能级较匹配, 可作为空穴传导层, 可以降低空穴传导的能垒, 提高器件的效率^[15,16]。

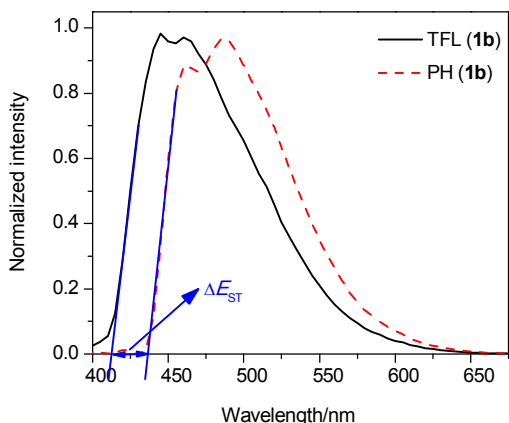
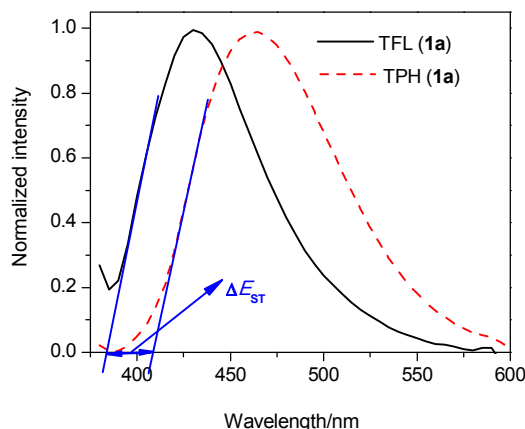


图5 77 K 氮气环境中 **1a** 和 **1b** 以质量分数 5% 掺杂的 PMMA 薄膜的 TFL 和 TPH 光谱

Figure 5 TFL and TPH spectra of PMMA films doped with 5 wt% **1a** and **1b** measured at 77 K

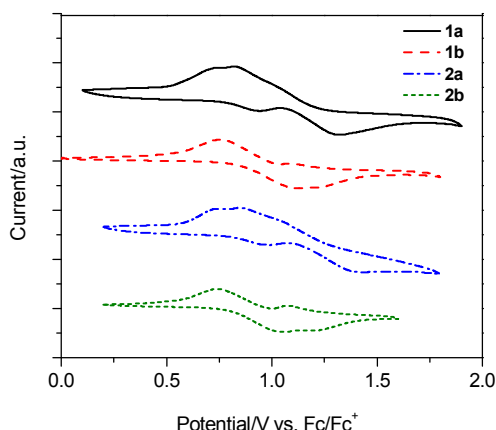


图6 四种化合物在二氯甲烷溶液中的循环伏安曲线

Figure 6 The cyclic voltammograms of the four compounds in CH_2Cl_2

1.5 热失重分析

在氮气气氛下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测试了四种化合物的热重曲线, 如图 7, 详细数据列于表 3. 结

果表明: **2a** 和 **2b** 出现两个主要的分解阶段, 而 **1a** 和 **1b** 只出现一个分解阶段. 化合物 **1a**、**1b**、**2a** 和 **2b** 的热分解起始温度(T_{di})依次为 232、410、122 和 122 $^\circ\text{C}$, 但失重小于 5%, 推测是样品中含杂质引起的. 它们的热分解终止温度(T_{dt})分布在 564~675 $^\circ\text{C}$ 之间. 四种化合物失重 5% 时的热分解温度(T_d)分布在 424~466 $^\circ\text{C}$, 表明四种化合物都具有良好的热稳定性. 对比 **1b** 和 **2b** 与 **1a** 和 **2a** 的 T_d 可知, 当受体结构相同时, PXZ 取代的化合物的热稳定性优于 DMAC 取代的化合物, 可能是因为 PXZ 中 C—O 键的键能大于 DMAC 中 C—C 键的键能. **2a** 和 **2b** 的热稳定性稍逊于 **1a** 和 **2a**, 可见引入桥接苯环后, 不利于提高化合物的热稳定性.

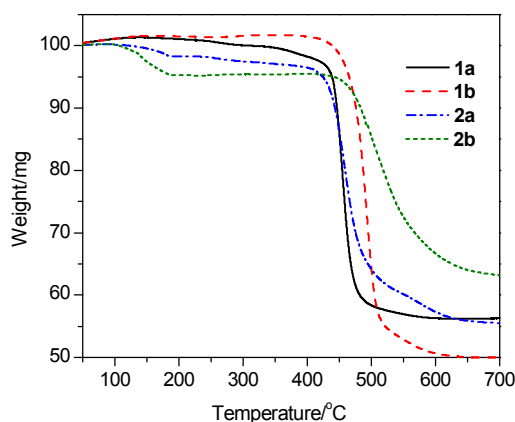


图7 四种化合物的热失重分析曲线

Figure 7 Thermal gravimetric analysis curve of the four compounds

表3 四种化合物的热失重分析数据

Table 3 Thermal gravimetric analysis data of the four compounds

化合物	$T_{di}/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{dt}/^\circ\text{C}$
1a	232	438	564
1b	410	466	600
2a	122	424	665
2b	122	444	675

2 结论

本文设计和合成了四种以 10-甲基-10H-吩噻嗪-5,5-二氧化物为受体的 ICT 化合物. 其中 **1a**、**2a** 和 **2b** 均发射蓝光, 最大发射波长在 422~459 nm 之间. **1a** 和 **1b** 的最大发射波长和量子效率分别为 455 nm、0.083 和 511 nm、0.098. 室温下它们在 PMMA 薄膜中的荧光寿命分别为 5.78 和 20.00 μs . 77 K 时的 ΔE_{ST} 分别为 0.203 和 0.177 eV, 表明两者都是潜在的 TADF 材料, 但发光效率仍有待于提高. 此外, 四种化合物都具有很高的热分解温度.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 以 TMS 为内标采用 Bruker AVANCE III 500 Excalibur 核磁共振波谱仪测定. 化合物 **1a**、**1b** 和 **2a** 的 HRMS 用 Thermo Fisher 公司 Exactive Plus 型的液相色谱超高分辨质谱联用仪测定; 化合物 **2b** 的 HRMS 采用美国 Agilent 公司 Agilent 6520 型芯片液相色谱四级杆-飞行时间串联质谱联用仪(QTOF)测定. 低分辨质谱采用美国 Agilent 1100 LC/MSD Trap XCT 质谱仪测定. 红外光谱采用 Nicolet 5700 光谱仪测定. 紫外-可见吸收光谱用日本岛津公司 UV-2450 紫外-可见分光光度计测定. 光致发光曲线和量子效率采用 HJY FM-4 荧光光谱仪测定, 夹缝宽度设置为 1 nm, 样品在甲苯溶液浓度为 1×10^{-5} mol/L. 瞬态发光衰减曲线、77 K 时的 TFL 和 TPH 光谱采用爱丁堡公司的稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS 980 测定. 电化学曲线采用上海辰华公司 CHI660E 电化学工作站测定. 热失重分析采用 TA 公司 SDTQ 600 热重分析仪测定.

给体 DMAC 严格按文献[17]报道的方法合成, 吩噻嗪购于 Alfa Aesar(天津)化学有限公司, 四丁基六氟磷酸铵和二茂铁购于阿法埃莎(中国)化学有限公司, *N*-甲基吩噻嗪购于上海毕得医药科技有限公司, *N*-苯基葱酸、甲基溴化镁、*N*-溴代琥珀酰亚胺(NBS)和 4-溴苯硼酸购于北京百灵威科技有限公司, 四(三苯基膦)钯、三叔丁基膦和叔丁醇钠购于萨恩化学技术(上海)有限公司, 醋酸钯和其他常规试剂购于国药集团化学试剂有限公司, 甲苯蒸馏纯化按标准程序进行, 其它溶剂未经纯化直接使用.

3.2 3,7-二溴-*N*-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物的合成步骤

3.2.1 3,7-二溴-*N*-甲基吩噻嗪(**1-1**)的合成

参考文献[18], 在冰水浴中, 向装有 75 mL DMF 的 250 mL 圆底烧瓶中加入 *N*-甲基吩噻嗪(3.047 g, 14 mmol), 搅拌致溶解, 而后每隔 5 min, 分小份加入 NBS (7.551 g; 42 mmol), 保持冰水浴 1 h. 室温下搅拌 12 h 后用水终止反应, 用水冲洗多次, 用二氯甲烷萃取. 有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩. 用硅胶柱[展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:100$]提纯, 得 4.676 g 化合物 **1-1**, 产率 90%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.27 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=2.2$ Hz, 2H), 6.64 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.30 (s, 3H); IR (KBr) ν : 3057, 2960, 2882, 2816, 1844, 1584, 1460, 1385, 1328, 1256, 866, 798, 748, 576, 548 cm^{-1} .

3.2.2 3,7-二溴-*N*-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物(**1-2**)的合成

参考文献[19], 在 125 mL 双口瓶中将 **1-1** (2.412 g, 6.5 mmol)溶于 60 mL 乙酸, 搅拌致溶解, 逐滴加入过氧化氢(30%, 27.5 mL). 混合物在 90 $^\circ\text{C}$ 下回流过夜, 用水终止反应, 然后用乙酸乙酯萃取. 有机相用水和饱和食盐水清洗, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩. 粗产物用硅胶柱[展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:2$], 得 1.258 g 化合物 **1-2**, 产率 48%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.19 (d, $J=2.3$ Hz, 2H), 7.71 (dd, $J=9.0$, 2.3 Hz, 2H), 7.19 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 3.68 (s, 3H); IR (KBr) ν : 3103, 3065, 2982, 2900, 1580, 1566, 1473, 1459, 1296, 1148, 1148, 1133, 1095, 815, 801, 649, 576, 548 cm^{-1} .

3.2.3 化合物 **1-3** 的合成

在氮气气氛下, 向 **1-2** (1.209 g, 3 mmol)、4-溴苯硼酸(1.537 g, 7.5 mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.351 g, 0.3 mmol)中加入 6 mL 甲苯、2 mL 乙醇和 4 mL 2 mol/L 的 Na_2CO_3 . 悬浊液在 90 $^\circ\text{C}$ 回流 24 h. 待反应冷却至室温, 混合物用 CH_2Cl_2 萃取, 用有机层无水硫酸镁干燥, 浓缩. 粗产物用硅胶柱[展开剂: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:1$]提纯, 得 1.149 g 化合物 **1-3**, 产率 69%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.46~8.25 (m, 2H), 7.88 (dd, $J=43.1$, 8.7 Hz, 2H), 7.77~7.64 (m, 2H), 7.60 (d, $J=8.4$ Hz, 3H), 7.56~7.47 (m, 3H), 7.41 (q, $J=10.7$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H); IR (KBr) ν : 3030, 2902, 1601.13, 1541, 1472, 1419, 1344, 1295, 1249, 1151, 1132, 1077, 1006, 889, 807, 761, 718, 596, 559, 513 cm^{-1} .

3.3 化合物 **1a**、**1b**、**2a** 和 **2b** 的合成

3.3.1 3,7-二(9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶)-*N*-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物(**1a**)的合成

将 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.023 g, 0.1 mmol)在氮气保护下溶于 10 mL 纯化甲苯中, 逐滴加入质量分数为 10% 的 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ 戊烷溶液(0.405 g, 0.2 mmol), 溶液呈淡黄色澄清溶液. 将 **1-2** (0.407 g, 1 mmol), DMAC (0.456 g, 2.2 mmol)和 $t\text{-BuONa}$ (0.588 g, 6 mmol)放入三口瓶, 抽换氮气, 注入 20 mL 纯化甲苯并充分搅拌. 通过双头针将 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ 的甲苯溶液注入三口瓶中, 在 111 $^\circ\text{C}$ 下加热回流 30 h. 待反应物冷却至室温, 用去离子水和二氯甲烷萃取, 有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩. 粗产物用硅胶柱[展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:2$]提纯, 得 0.297 g 化合物 **1a**, 产率 45%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.18 (s, 2H), 7.66 (q, $J=8.9$ Hz, 4H), 7.48 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.08~6.87 (m, 8H), 6.28 (d, $J=7.7$ Hz, 4H), 3.93 (s, 3H), 1.71 (s, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ : 140.68, 136.99, 130.43,

126.87, 126.52, 125.39, 121.14, 118.51, 114.04, 103.31, 36.03, 31.11; IR (KBr) ν : 3032, 2966, 1590, 1477, 1442, 1332, 1301, 1274.07, 1144, 747, 728 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 659.7. HRMS calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^{+}$ 660.2679, found 660.2679.

3.3.2 3,7-二吩噻嗪-*N*-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物(**1b**)的合成

实验操作步骤与 **1a** 类似, 用 PXZ (0.412 g, 2.2 mmol)代替 DMAC. 用硅胶柱[展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:2$]提纯, 得 0.444 g 化合物 **1b**, 产率 73%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.17 (s, 2H), 7.68 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.66 (d, $J=55.9$ Hz, 12H), 5.93 (d, $J=6.8$ Hz, 4H), 3.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ : 144.00, 141.56, 126.42, 123.36, 122.01, 118.85, 115.80, 36.42; IR (KBr) ν : 3059, 2911, 1486, 1461, 1334, 1273, 1143, 745 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 607.5. HRMS calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ 607.1560, found 607.1560.

3.3.3 3,7-二[4-(*N*-苯基-9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶)]-*N*-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物(**2a**)的合成

实验操作步骤与 **1a** 类似, 用化合物 **1-3** (0.555 g, 1 mmol)代替 **1-2**. 用硅胶柱[展开剂: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:1$]提纯, 得 0.365 g 化合物 **2a**, 产率 45%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.49 (dd, $J=5.7$, 2.1 Hz, 2H), 8.00 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=8.3$ Hz, 3H), 7.82 (q, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.55–67.39 (m, 9H), 7.02 (t, $J=7.7$ Hz, 3H), 6.96 (t, $J=7.4$ Hz, 4H), 6.38 (dd, $J=12.6$, 8.2 Hz, 3H), 3.87 (dd, $J=16.5$, 5.5 Hz, 3H), 1.73 (s, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ : 141.24, 140.93, 140.86, 134.49, 132.05, 131.78, 130.11, 130.09, 129.43, 129.26, 127.88, 127.70, 127.30, 126.45, 126.43, 125.32, 124.93, 121.95, 121.61, 120.70, 120.63, 116.36, 114.13, 114.09, 36.03, 31.33; IR (KBr) ν : 3031, 2959, 2992, 2854, 1591, 1474, 1325, 1301, 1270, 1152, 1131, 814, 746 cm^{-1} . ESI-MS m/z : 811.3. HRMS calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^{+}$ 812.3305, found 812.3305.

3.3.4 3,7-二[4-(*N*-苯基吩噻嗪)]-*N*-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物(**2b**)的合成

实验操作步骤与 **1a** 类似, 用化合物 **1-3** (0.555 g, 1 mmol)代替 **1-2**, 用 PXZ (0.412 g, 2.2 mmol)代替 DMAC. 用硅胶柱[展开剂: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=2:1$]提纯, 得 0.502 g 化合物 **2b**, 产率 66%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.68–8.67 (m, 1H), 8.62–8.61 (m, 1H), 8.45 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.96 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J=7.2$ Hz, 3H), 7.78 (s, 3H), 7.46 (q, $J=8.4$ Hz, 6H), 6.66

(ddd, $J=20.8$, 17.2, 7.6 Hz, 11H), 6.02 (t, $J=8.5$ Hz, 3H), 3.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ : 144.00, 141.26, 138.94, 134.38, 134.28, 131.55, 131.27, 129.61, 129.42, 127.84, 127.30, 126.84, 124.89, 123.33, 121.90, 121.48, 121.40, 116.45, 115.54, 113.32, 36.03, 22.70; IR (KBr) ν : 3032, 2953, 1601, 1486, 1332, 1292, 1271, 1151.31, 1132, 811, 741 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 758.7. HRMS calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ 759.2186, found 759.2180.

辅助材料(Supporting Information) 四种化合物的量化计算数据; 瞬态衰减曲线、低温荧光和磷光数据; ^1H NMR、 ^{13}C NMR 谱图、HRMS 谱图和基态优化后的几何坐标. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, W. *Introduction to Organic Light-emitting Materials and Devices*, Fudan University Press, Shanghai, **2005**, pp. 3–4 (in Chinese). (黄春辉, 李富友, 黄维, 有机电致发光材料与器件导论, 复旦大学出版社, 上海, **2005**, pp. 3–4.)
- [2] Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7974.
- [3] Balzani, V.; Juris, A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 100.
- [4] Zhang, Q. S.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S. P.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14707.
- [5] Wu, S. H.; Aonuma, M.; Zhang, Q. S.; Huang, S. P.; Nakagawa, T.; Kuwabara, K.; Adachi, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 422.
- [6] Zhang, Q. S.; Li, B.; Huang, S. P.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 326.
- [7] Huang, B.; Qi, Q.; Jiang, W.; Tang, J.; Liu, Y. Y.; Fan, W. J.; Yin, Z. H.; Shi, F.; Ban, X. X.; Xu, H. G.; Sun, Y. M. *Dyes Pigm.* **2014**, *111*, 135.
- [8] Wang, H.; Xie, L. S.; Peng, Q.; Meng, L. Q.; Wang, Y.; Yi, Y. P.; Wang, P. F. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5201.
- [9] Zhang, Q. S.; Kuwabara, H.; J. Potscavage, Jr, W.; Huang, S. P.; Hatae, Y.; Shibata, T.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18076.
- [10] Wang, F. F.; Tao, Y. T.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 11 (in Chinese). (王芳芳, 陶友田, 黄维, 化学学报, **2015**, *73*, 11.)
- [11] Huang, S. P.; Zhang, Q. S.; Shiota, Y.; Nakagawa, T.; Kuwabara, K.; Yoshizawa, K.; Adachi, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3874.
- [12] Chen, J. X.; Huang, X. W. *Organic Electroluminescent Materials & Devices*, Tsinghua University Press, Beijing, **2005**, p. 14 (in Chinese). (陈金鑫, 黄孝文, OLED 有机电致发光材料与器件, 清华大学出版社, 北京, **2005**, p. 14.)
- [13] Huang, B.; Dai, Y.; Ban, X. X.; Jiang, W.; Zhang, Z. H.; Sun, K. Y.; Lin, B. P.; Sun, Y. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2015**, *31*, 1627 (in Chinese). (黄斌, 代钰, 班鑫鑫, 蒋伟, 张兆杭, 孙开涌, 林保平, 孙岳明, 物理化学学报, **2015**, *31*(8), 1627.)
- [14] Lee, J. Y.; Shizu, K.; Tanaka, H.; Nomura, H.; Yasuda, T.; Adachi, C. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4599.
- [15] Shaheen, S.; Jabbour, G.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Ander-

- son, J.; Marder, S.; Armstrong, N.; Bellmann, E.; Grubbs, R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3212.
- [16] Xiang, N. J.; Li, D. H.; Liang, W. L.; Su, S. J.; Shi, J. X.; Gong, M. L. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1158 (in Chinese).
(向能军, 李狄豪, 梁万里, 苏树江, 石建新, 龚孟濂, 化学学报, **2006**, *64*, 1158.)
- [17] Aan, H. C. *WO 2012039561*, **2012** [*Chem. Abstr.* **2012**, *156*, 493689].
- [18] Deronzier, A. *WO 2012066048*, **2012** [*Chem. Abstr.* **2012**, *156*, 671582].
- [19] Kim, G.; Yeom, H.; Cho, S.; Seo, J.; Kim, J.; Yang, C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1850.

(Zhao, X.)