咔唑并噻唑类蓝色荧光材料的合成及电致发光性质

张 婷^{*,a} 邱子夜^a 程肖杰^a 张雨露^a 汪徐春^{a,b}

(^a 安徽科技学院化学与材料工程学院 安徽凤阳 233100)

(^b 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心 武汉 430074)

摘要 以钯为催化剂, 通过 C—C 和 C—N 偶联反应分别合成了两种咔唑并噻唑类蓝色荧光材料: TCz-PCz 和 TCz-TPA, 并采用质谱、¹H NMR、¹³C NMR 和元素分析等对其结构进行了鉴定. 系统地研究了这些材料的热稳定性、光物理性质和电化学行为, 结果表明这些化合物具有良好的热稳定性和形态稳定性, 热分解温度高达 400 °C, 玻璃化转变温度为 119 °C. 在溶液中, 这两种材料均发射出强的蓝光, 荧光量子效率分别为 71% 和 73%; 这些分子的 HOMO 能级分别为 -5.41 和 -5.21 eV, 较高的 HOMO 能级有利于器件中空穴从空穴传输层向发光层的注入和传输. 以 TCz-PCz 为发光材料, 通过真空蒸镀技术制备了非掺杂型有机电致发光器件, 研究了其电致发光性能. 结果显示该器件具有稳定的蓝光发射, 启亮电压仅为 3.1 V, 最大发光亮度和电流效率分别为 2190 cd·m⁻² 和 2.88 cd·A⁻¹.

关键词 有机电致发光器件; 蓝光材料; 咔唑并噻唑; 非掺杂; 钯催化反应

Synthesis and Electroluminescence of Thiazolo[5,4-*b*]carbazole Based Blue Fluorescent Materials

Zhang, Ting^{*,a} Qiu, Ziyue^a Cheng, Xiaojie^a Zhang, Yulu^a Wang, Xuchun^{a,b}

(^a School of Chemistry and Material Engineering, Anhui Science and Technology University, Fengyang, Anhui 233100)

(^b Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract Two thiazolo[5,4-*b*]carbazole based blue fluorescent materials, namely TCz-PCz and TCz-TPA, were synthesized by palladium catalyzed C—C and C—N coupling reactions, and their structures were confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR, mass spectrometry and elemental analysis. The thermal, photophysical, and electrochemical properties of these materials were fully investigated. The results indicate that these compounds possess thermal and amorphous stabilities with decomposition temperature up to 400 °C and glass transition temperatures of 119 °C. Both TCz-PCz and TCz-TPA show strong blue emission in solution with high fluorescent quantum yields of 71% and 73%, respectively. These molecules show high HOMO energy levels of -5.41 and -5.21 eV that are favorable for hole injection and transportation from hole-transporting layer to the emitting layer in devices. The non-doped blue OLED using TCz-PCz as emitter through vacuum evaporation was fabricated for purpose of investigating its electroluminescence properties. The device exhibited stable blue electroluminescence, a low turn-on voltage of 3.1 V, a maximum luminance of 2190 cd·m⁻², and a maximum current efficiency of 2.88 cd·A⁻¹ were achieved, respectively.

Keywords organic light-emitting diodes; blue fluorescent materials; thiazolo[5,4-*b*]carbazole; non-doped; palladium catalyzed reaction

自从 Tang 等^[1]首次报道有机电致发光器件(organic light-emitting diodes, OLEDs)以来, 其得到了迅速发展,

由于驱动电压低、视角宽、效率高等优点, 在固态照明和全色平板显示器中得到了广泛的应用^[2~4]. 对于有机

* Corresponding author. E-mail: tingzhang84@163.com

Received February 28, 2019; revised April 23, 2019; published online May 15, 2019.

Project supported by the Key Research Funds of Anhui Province (Nos. KJ2018A0525, 1508085QB41), the Student's Platform for Innovation and Entrepreneurship Training Program of Anhui Science and Technology University (No. 201810879X017), the Open Project for Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education (No. NGM2018KF006), and the Key Discipline of Anhui Science and Technology University (No. AKZDXK2015A01).

安徽省教育厅自然科学基金重点项目(Nos. KJ2018A0525, 1508085QB41)、安徽科技学院大学生创新课题(No. 201810879X017)、纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心开放课题(No. NGM2018KF006)和安徽科技学院重点学科(No. AKZDXK2015A01)资助项目.

电致发光器件来说,发光材料是最核心的部分,因为发光材料在器件的总体性能以及生产成本方面起着决定性的作用^[5].要想实现全色平板显示和白光器件,就必须获取红色、绿色和蓝色三原色发光材料.与红色和绿色发光材料相比,蓝色发光材料和器件的性能还相对比较滞后.然而,性能优良的蓝色发光材料不仅可以作为主体材料来构建其他颜色甚至是白色的发光器件,还可以实现全色平板显示,并直接影响白光器件的总体性能^[6-8].近年来,基于磷光材料和延迟荧光材料的蓝光器件,由于能同时利用 25%单重态和 75%三重态激子的发光,理论上内量子效率可以达到 100%,而成为有机电致发光领域的研究热点^[9-11].为了抑制高电流密度下所存在的三线态-三线态湮灭(TTA)、三重态激子-极化子湮灭(TPA)或者单重态-三重态湮灭(STA),这两种器件均采用主客体相掺杂的制备方式^[12,13].虽然这种掺杂的制备方式能明显地提高器件的性能,但是也存在诸多问题,如主体和客体材料分子能级不匹配,器件制备过程中存在不同材料之间的相分离^[14].此外,客体材料的掺杂浓度较低,在通过真空蒸镀技术制备器件时难以精确控制,从而增加器件制备的复杂程度和生产成本,同时也会造成器件的光谱稳定性较差.尤其在基于延迟荧光材料的蓝光器件中,由于它们的三重态激子寿命比较长,从而导致淬灭现象比较严重,使得器件的效率滚降严重,器件的寿命不是很理想.因此,开发有效且稳定的蓝色荧光材料来制备非掺杂型器件仍然受到研究者的广泛关注.

众所周知,在诸多有机电致发光材料中,咔唑类分子由于具有良好的热稳定性和空穴传输能力、结构易修饰以及能形成均匀的、稳定的无定型态薄膜等诸多的优良性能,常用于构建蓝色荧光材料以及器件的结构^[15-17].为了防止在这些具有空穴传输特性的咔唑类蓝色荧光材料在制备器件时激子可能偏向电子传输材料的界面上复合而影响器件的效率与光谱稳定性,最有效的策略就是在这些咔唑类蓝色荧光材料的分子结构中引入电子受体^[18-20],从而改善材料的电子传输能力,使其具有非常平衡的载流子传输能力.近期,李峰课题组^[19]将 1,2,4-三唑引入咔唑结构中,合成了一系列三唑类 D-A 和 D-A-D 型蓝色荧光材料,将这些化合物作为发光材料制备的非掺杂型蓝光器件,获得了极好的色纯度和极低的效率滚降.基于此,本论文将具有较强吸电子能力的苯并噻唑引入分子结构中,并将咔唑取代苯并噻唑的苯环单元,设计合成了两种新结构的咔唑并噻唑类蓝色荧光材料: TCz-PCz 和 TCz-TPA,系统地研究了这些材料的热稳定性、光物理性质和电化学行为,并将化合物 TCz-PCz 作为发光材料,通过真空蒸镀技术制备的非

掺杂型有机电致发光器件,研究了其电致发光性能.

1 结果与讨论

1.1 材料的合成与表征

两种咔唑并噻唑类蓝色荧光材料 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的化学结构和具体合成路线如图 1 所示.首先,中间体 1~5 的合成是参考相关文献中的方法^[21-23],接着,中间体 5 在碱性条件下与铁氰化钾作用,通过硫代酰胺的关环反应生成重要的中间体 TCzBr,最后在钯催化剂的存在下,中间体 TCzBr 再分别与中间体 3 和二苯胺通过 C—C 和 C—N 偶联反应得到最终化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA.因为最终产物在常用有机溶剂中溶解性都很好,通过柱层析的提纯方法可以达到器件制备的高纯度,其结构通过质谱、¹H NMR、¹³C NMR 和元素分析等手段的分析和鉴定.

1.2 材料的热力学性质

对于真空蒸镀器件来说,材料的热力学稳定性是影响器件稳定性和寿命的重要因素.因为高的热分解温度可以保证材料在受热蒸镀过程中不发生分解,而较高的玻璃化转变温度有利于材料蒸镀成均匀的、稳定的无定型态薄膜.

在氮气保护下,通过热重分析法(TGA)和差热分析法(DSC)分别研究了这些材料的热力学稳定性,从图 2 中的 TGA 曲线可以看出,化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 都具有良好的热稳定性,热分解温度(5%失重的温度)分别为 450 和 400 °C.如图 2 中的 DSC 曲线所示,化合物 TCz-PCz 在第二圈加热过程中出现了玻璃化转变峰,对应的温度为 119 °C,而化合物 TCz-TPA 无论在第一圈还是第二圈加热过程中均未观察到玻璃化转变现象. TGA 和 DSC 测试数据表明,这些化合物可以通过真空蒸镀形成稳定的无定型态薄膜,从而作为发光材料应用于有机电致发光器件.

1.3 材料的光物理性质

室温下,化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 在二氯甲烷溶液中以及固体薄膜状态下的紫外可见吸收光谱和荧光发射光谱如图 3 所示,主要的光谱参数总结在表 1 中.从图 3a 可以看出,这些化合物在溶液中的紫外吸收光谱存在两部分比较明显的吸收带,在 302 nm 处的吸收来源于咔唑或芳胺本身的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,而 350~420 nm 处的吸收带则归属于分子结构中整个共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁.与溶液中相比,这些化合物在固体薄膜状态下具有几乎一样的紫外吸收峰.

无论是以 302 nm 还是 379 nm 作为激发波长,化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 在溶液中都发射强的蓝光,最

图1 化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的化学结构和合成路线
Figure 1 Chemical structures and synthetic routes of TCz-PCz and TCz-TPA

图2 化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的 TGA 曲线
Figure 2 TGA traces of TCz-PCz and TCz-TPA
Inset: DSC curve of TCz-PCz at the second heating cycle

大发射峰分别位于 445 和 455 nm. 如图 3b 所示, 这些化合物在固体薄膜状态下的荧光发射光谱与溶液中相比出现了 13~15 nm 的较小红移, 此外光谱没有出现长波发射, 说明没有形成分子间的激基复合物. 在二氯甲烷中, 以硫酸奎宁($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 55%)为标准^[24], 测得化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的荧光量子效率分别

为 73% 和 71%, 高的荧光量子效率可以确保这些化合物作为发光材料时, 有望获得高效的蓝光发射.

1.4 材料的电化学性质和理论计算

分子轨道能级是设计器件结构需要参考的重要参数, 因为发光材料的最高占有分子轨道(HOMO)、最低未占有分子轨道(LUMO)能级与相邻功能层材料的 HOMO、LUMO 能级是否匹配是影响器件启亮电压和总体性能的关键因素.

为了研究化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的氧化还原行为并计算它们的分子轨道能级, 通过循环伏安法采用三工作电极体系, 考察了这些分子的电化学性质. 从图 4 所示的循环伏安曲线可以看出, 在正向扫描区域, 化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 均出现了三对可逆的氧化峰, 起始氧化电位分别为 1.01 和 0.81 eV, 这属于电子供体吡啶或芳胺的氧化过程. 参考公式: $\text{HOMO (eV)} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4.4 \text{ eV})$ ^[25], 计算出 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的 HOMO 能级分别为 -5.41 和 -5.21 eV. 显然, 这些分子都具有较高的 HOMO 能级, 与常用的空穴传输材料 *N,N'*-二苯基-*N,N'*-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB, -5.3 eV)^[26]或空穴注入材料聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT, -5.2 eV)^[27]的能级非常接近, 这有利于器

图3 (a) TCz-PCz 和(b) TCz-TPA 在二氯甲烷溶液和固体薄膜状态下的紫外吸收和荧光发射光谱

Figure 3 Absorption and fluorescence spectra of (a) TCz-PCz and (b) TCz-TPA in both dilute dichloromethane solutions and solid films

表1 化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的物理性质数据总结
Table 1 Summary of physical data of TCz-PCz and TCz-TPA

Compd.	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}/\text{nm}$		$\lambda_{\max}^{\text{abs}}/\text{nm}$		$\Phi_{\text{F}}^a/\%$	$T_{\text{d}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$	HOMO/eV	E_{g}^b/eV	LUMO/eV
	CH_2Cl_2	film	CH_2Cl_2	film						
TCz-PCz	304, 379	304, 379	445	458	73	450	119	-5.41	2.88	-2.53
TCz-TPA	302, 385	301, 385	455	470	71	400	/	-5.21	2.86	-2.35

^a Fluorescence quantum yield, measured in CH_2Cl_2 solution with quinine sulfate in 0.1 mol·L⁻¹ sulphuric acid solution as the standard $\Phi_{\text{F}}=0.55$; ^b The optical band gap, calculated by the absorption edge technique.

图4 化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的循环伏安曲线

Figure 4 Cyclic voltammograms of TCz-PCz and TCz-TPA

件中空穴的有效注入和传输。根据固体薄膜的紫外吸收光谱带边吸收法^[28]计算出的能隙值 E_{g} 。再结合 HOMO 能级, 参考公式 $\text{LUMO (eV)} = -(\text{HOMO} + E_{\text{g}})$, 计算得到化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的 LUMO 能级分别为 -2.53 和 -2.35 eV。所有的电化学参数见表 1。

为了探究这些化合物的分子结构与性能之间的关系, 通过 Gaussian 09 软件, 采用密度泛函理论计算 (Density functional theory, DFT)^[29], 在 B3LYP/6-31G 水平上对化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的结构和分子轨道的电子云分布进行了优化。从图 5 中的分子轨道电子云

分布图可以明显看出, 化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的 HOMO 轨道电子云分布在整个分子骨架上, 而 LUMO 轨道电子云则主要分布在噻唑环以及与噻唑环相连的苯环上。对于化合物 TCz-PCz, N-苯基咪唑单元对整个分子的 HOMO 轨道电子云贡献为 33.6%, 对 LUMO 轨道电子云贡献为 12.1%; 咪唑并噻唑单元对于整个分子的 LUMO 轨道电子云贡献则为 87.9%, 对于 HOMO 轨道电子云贡献为 66.4%。而对于化合物 TCz-TPA, 三苯胺单元对于整个分子的 HOMO 轨道电子云贡献为 68.7%, 对于 LUMO 轨道电子云贡献为 46.7%, 咪唑并噻唑单元对于整个分子的 LUMO 轨道电子云贡献则为 53.3%, 对于 HOMO 轨道电子云贡献为 31.3%。

1.5 材料的电致发光性质

基于化合物 TCz-PCz 在上述研究中良好的性能表现, 如良好的热稳定性和形态稳定性, 高的荧光量子效率以及较高的 HOMO 能级, 将其作为发光材料, 制备了非掺杂有机电致发光器件, 器件 A 的结构为: ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/NPB (30 nm)/TCz-PCz (20 nm)/TPBI (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)。其中, PEDOT:PSS 和 NPB 分别用作空穴注入层和空穴传输层, 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI) 为电子传输和空穴阻挡层, 器件 A 的结构和所用材料的能级图如图 6a 所示。图 6b 是器件 A 在不同电压下的电致发光光谱, 从图中可以看出, 该器件发射出强的蓝光, 发射峰位于

图5 化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的 HOMO 和 LUMO 轨道电子云分布图
Figure 5 Frontier molecular orbitals of HOMO and LUMO distribution for TCz-PCz and TCz-TPA

460 nm, 且相应的色坐标为(0.17, 0.20). 与固体薄膜状态下的荧光发射光谱相比, 化合物 TCz-PCz 的电致发光光谱仅红移了 2 nm. 此外, 随着驱动电压的不断升高, 电致发光光谱中发光峰的形状和位置没有发生任何改变, 反映了器件具有很好的光谱稳定性, 且电致发光来自发光层的材料, 而不是相邻功能层的材料.

器件 A 的电流密度-电压-亮度曲线和效率曲线如图 7 所示, 该器件的启亮电压(亮度为 $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 所对应的电压)仅为 3.1 V, 这主要是因为对于化合物 TCz-PCz 来说, 在 NPB/EML 界面上的能量势垒仅为 0.11 eV, 空穴可以非常有效地从空穴传输层向发光层注入和传输. 当驱动电压升到 7.5 V 时, 器件达到最大亮度 $2190 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. 当驱动电压为 4.0 V 时, 器件获得最大电流效率为 $2.88 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 且相应的最大功率效率为 $2.26 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$.

2 结论

通过偶联反应, 成功设计并合成了两种咪唑并噻唑类蓝色荧光材料 TCz-PCz 和 TCz-TPA. 这两个化合物不仅具有良好的热力学稳定性和高的荧光量子效率, 同时也拥有较高的 HOMO 能级. 以化合物 TCz-PCz 作为发光层, 通过真空蒸镀技术制备的非掺杂型蓝色有机电致发光器件获得了很好的光谱稳定性和低的启亮电压. 器件的最大发光亮度和电流效率分别为 $2190 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $2.88 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$. 后续工作将通过增加分子的空间位阻, 以及引入其他强的电子传输基团, 以期获得双偶极性、高效率的且色坐标纯正的蓝色荧光材料.

3 实验部分

3.1 试剂和仪器

所有的化学原料直接从安耐吉化学和阿拉丁试剂公司购买, 纯度为分析纯; 所有的溶剂均从天津市科密欧化学试剂有限公司购买, 采用氢化钙或钠进行干燥; 有机电致发光器件制备所使用的材料均从吉林奥来德

图6 器件 A 的(a)能级图和(b)在不同电压下的电致发光光谱
Figure 6 (a) Energy level diagrams and (b) electroluminescence spectra at different voltages of device A

光电材料股份有限公司购买, 纯度 $> 99.5\%$; Varian DLG400 核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司); MALDI MX 基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪(美国 Waters 公司); Yanaco MT-5 元素分析仪(日本 Yanaco 公司); 热重分析法(TGA)采用 Pyris1 TGA 热重分析仪(美国 PE 公司), 氮气保护, 加热速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 加热范围为 $35\sim 780 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 差热分析法(DSC)采用 Netzsch DSC 204 差示扫描量热仪(德国 Netzsch 公司), 同样氮气保护, 加热速率

图7 器件A的(a)电流密度-电压-亮度和(b)效率曲线

Figure 7 (a) Voltage-current density-luminance (V - J - L) characteristics and (b) efficiencies curves for device A

为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 加热两次, 第一次加热完后用液氮快速冷却; Shimadzu UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); Hitachi F-4600 荧光分光光度计(日本 Hitachi 公司), 荧光量子效率的测量在二氯甲烷中进行, 以硫酸奎宁($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中 55%)为标准^[24]; 循环伏安法采用 CHI-621B 电化学分析仪(美国 CHI 公司), 测试在一个装有三工作电极(铂碳工作电极、铂丝辅助电极和饱和甘汞参比电极)的封闭电解池中进行, 样品 ($1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和支持电解质四正丁基六氟磷酸铵 ($[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)首先同时溶解在现蒸馏的二氯甲烷中, 接着氩气除氧 5 min, 并在氮气保护下进行测试, 扫描速率为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 通过 Gaussian 09 软件, 采用密度泛函理论计算(DFT)^[29], 在 B3LYP/6-31G 水平上对化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 的理论结构和分子轨道进行了优化和计算, 优化后的所有结构虚频为零.

有机电致发光器件的制备采用真空蒸镀技术. 首先, 刻蚀好的 ITO 玻璃基片依次采用丙酮、异丙醇、碱液和超纯水超声清洗 10 min, 再用碱液反复搓洗, 超纯水多次冲洗后放入鼓风干燥箱中烘 40 min, 接着紫外-臭氧处理 20 min. 利用旋转涂膜机将 40 nm 的

PEDOT/PSS 薄膜旋涂在处理好 ITO 玻璃基片, 放入干燥箱中烘 30 min, 最后将基片放入真空腔体中在 $1\times 10^{-5}\text{ Pa}$ 的压力下蒸镀各个有机功能层和阴极层. 通过 Spectroscan PR 605 光谱仪和 Keithley 2400 对器件进行电压、电流、亮度、EL 光谱以及 CIE 色坐标的测试, 发光面积为 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$.

3.2 合成方法

3.2.1 中间体 TCzBr 的合成

在 50 mL 两口烧瓶中加入 20% (4.0 mmol) 的铁氰化钾溶液, 同时称取 410 mg (1.0 mmol) 中间体 5 加到 10% (8.0 mmol) 的氢氧化钠溶液中, 并滴加 2 滴乙醇, 搅拌溶解后转移至恒压滴液漏斗. 将烧瓶放置油浴中加热至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后分批滴加溶有中间体 5 的氢氧化钠溶液, 整个反应体系升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h. 反应结束后, 冷却至室温, 加入 50 mL 的水, 混合溶液用二氯甲烷萃取 ($50\text{ mL}\times 3$), 合并的有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤后除去溶剂, 最后经柱层析分离得到浅绿色固体 (293 mg, 产率 74%). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.18~8.13 (m, 2H, ArH), 8.02 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 2H, ArH), 7.55~7.48 (m, 6H, ArH), 4.46~4.41 (m, 2H, CH_2), 1.47 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H, CH_3); HRMS (TOF-MS-EI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{S}$ 406.0139, found 406.0133.

3.2.2 目标产物 TCz-PCz 的合成

在 50 mL 两口烧瓶中分别加入 204 mg (0.50 mmol) 中间体 TCzBr, 172 mg (0.60 mmol) 中间体 3, 29 mg (0.025 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 18 mL 甲苯和乙醇的混合溶剂 (5:1), 氮气保护下升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后加入 1.3 mL ($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2.5 mmol) 的碳酸钾水溶液, 继续升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h. 反应结束后, 冷却至室温, 加入 20 mL 水稀释反应液, 水相用二氯甲烷萃取三次 ($30\text{ mL}\times 3$), 合并的有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤后减压除去溶剂, 最后经柱层析分离得到浅黄色固体 (206 mg, 产率 72%). m.p. $193\sim 194\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.35 (s, 1H, ArH), 8.19~8.08 (m, 5H, ArH), 7.79 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H, ArH), 7.64~7.62 (m, 1H, ArH), 7.54~7.30 (m, 13H, ArH), 4.39~4.33 (m, 2H, CH_2), 1.40 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 164.23, 148.90, 143.83, 141.44, 140.70, 139.78, 137.59, 132.35, 129.97, 127.88, 127.09, 126.29, 125.55, 125.34, 124.03, 123.46, 121.85, 121.25, 120.62, 119.60, 118.82, 115.51, 110.19, 108.98, 108.22, 38.04, 14.11; HRMS (TOF-MS-EI) calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}$ 569.1926, found 569.1867. Anal. calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}$: C 82.22, H 4.78, N 7.38; found C 82.15, H 4.86.

3.23 产物 TCz-TPA 的合成

在 50 mL 两口烧瓶中分别加入 406 mg (1.0 mmol) 中间体 TCzBr, 169 mg (1.0 mmol) 二苯胺, 168 mg (1.5 mmol) 叔丁醇钾和 15 mL 的甲苯, 同时将 29 mg (0.05 mmol) Pd(dba)₂ 和 23 mg (0.11 mmol) 三叔丁基膦溶于 5 mL 甲苯中, 并在氮气保护下将其加入反应烧瓶, 回流反应 4 h 后停止反应, 冷却后加入 20 mL 水和 20 mL 二氯甲烷, 静止分相。水相用二氯甲烷萃取(20 mL × 2), 合并的有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤后减压除去溶剂, 最后经柱层析分离得到浅黄色固体(426 mg, 产率 86%)。m.p. 197~198 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 8.15~8.12 (m, 2H, ArH), 8.02 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.55~7.51 (m, 3H, ArH), 7.36~7.29 (m, 5H, ArH), 7.19~7.08 (m, 8H), 4.43~4.48 (m, 2H, CH₂), 1.46 (t, *J*=7.2 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 164.22, 149.87, 147.13, 148.89, 139.79, 137.39, 129.5, 128.25, 125.51, 122.83, 122.30, 120.37, 119.51, 108.93, 108.02, 38.03, 14.09; HRMS (TOF-MS-EI) calcd for C₃₃H₂₅N₃S 495.1769, found 495.1843. Anal. calcd. for C₃₃H₂₅N₃S: C 79.97, H 5.08, N 8.48; found C 79.83, H 5.16, N 8.51.

辅助材料(Supporting Information) 表征最终化合物 TCz-PCz 和 TCz-TPA 结构的 ¹H NMR、¹³C NMR 谱图和质谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [2] Ye, Z. H.; Yang, J. L.; Ling, Z. T.; Zhao, Y.; Chen, G.; Zheng, Y. Q.; Wei, B.; Shi, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 449 (in Chinese). (叶中华, 杨佳丽, 凌志天, 赵艺, 陈果, 郑燕琼, 魏斌, 施鹰, 有机化学, **2019**, *39*, 449.)
- [3] Zhang, Z. Y.; Li, W. J.; Ye, K. Q.; Zhang, H. Y. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 179 (in Chinese). (张振宇, 李婉君, 叶开其, 张红雨, 化学学报, **2016**, *74*, 179.)
- [4] Tang, X. Y.; Bai, Q.; Shan, T.; Li, J. Y.; Gao, Y.; Liu, F. T.; Liu, H.; Peng, Q. M.; Yang, B.; Li, F.; Lu, P. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705813.
- [5] Huang, J. H.; Su, J. H.; Li, X.; Lam, M. K.; Fuang, K. M.; Fan, H. H.; Cheah, K. W.; Chen, C. H.; Tian, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2957.
- [6] Wang, K.; Zhao, F. C.; Wang, C. G.; Chen, S. Y.; Chen, D.; Zhang, H. Y.; Liu, Y.; Ma, D. G.; Wang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2672.
- [7] Sun, W.; Zhou, N. L.; Xiao, Y.; Wang, S. R.; Li, X. G. *Dyes Pigm.* **2018**, *78*, 94.
- [8] Zhang, T.; Liu, D.; Wang, Q.; Wang, R. J.; Ren, H. C.; Li, J. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12969.
- [9] Li, W.; Li, J. Y.; Wang, F.; Gao, Z.; Zhang, S. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26206.
- [10] Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931.
- [11] Wu, T. L.; Huang, M. J.; Lin, C. C.; Huang, P. Y.; Chou, T. Y.; Cheng, R. W.; Lin, H. W.; Liu, R. S.; Cheng, C. H. *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 235.
- [12] Chaskar, A.; Chen, H. F.; Wong, K. T. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3876.
- [13] Suzuki, K.; Kubo, S.; Shizu, K.; Fukushima, T.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Adachi, C.; Kaji, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 15231.
- [14] Gong, J. R.; Wan, L. J.; Lei, S. B.; Bai, C. L.; Zhang, X. H.; Lee, S. T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1675.
- [15] Kim, S. H.; Cho, I.; Sim, M. K.; Park, S.; Park, S. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9139.
- [16] Zhang, T.; Liu, D.; Wang, Y. M.; Bao, S. K.; Zhang, S. F. *Dyes Pigm.* **2015**, *122*, 295.
- [17] Wei, B.; Liu, J. Z.; Zhang, Y.; Zhang, J. H.; Peng, H. N.; Fan, H. L.; He, Y. B.; Gao, X. C. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2448.
- [18] Chen, C. H.; Huang, W. S.; Lai, M. Y.; Tsao, W. C.; Lin, J.; Wu, Y. H.; Ke, T. H.; Chen, L. Y.; Wu, C. C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2661.
- [19] Abdurahman, A.; Obolda, A.; Peng, Q. M.; Li, F. *Dyes Pigm.* **2018**, *153*, 10.
- [20] Linton, K. E.; Fisher, A. L.; Pearson, C.; Fox, M. A.; Palsson, L. O.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *J. Mater. Chem. C* **2012**, *22*, 11816.
- [21] Chen, C. H.; Huang, W. S.; Lai, M. Y.; Tsao, W. C.; Lin, J. T.; Wu, Y. H.; Ke, T. H.; Chen, L. Y.; Wu, C. C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2661.
- [22] Katsuhiko, O.; Michitoshi, J.; Katsuhiko, S.; Masaaki, T.; Yosuke, M.; Shigeki, N.; Hiroyuki, O.; Hiroyoshi, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *18*, 3676.
- [23] Liu, D.; Yao, R. J.; Fu, M.; Li, D. L.; Zhang, S. F. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 34198.
- [24] Sun, W.; Zhou, N. L.; Xiao, Y.; Wang, S. R.; Li, X. G. *Dyes Pigm.* **2018**, *154*, 30.
- [25] Wang, Fang.; Liu, D.; Li, J. Y. *J. Photochem. Photobiol. A* **2018**, *355*, 152.
- [26] Sun, W.; Zhou, N. L.; Xiao, Y.; Wang, S. R.; Li, X. G. *Dyes Pigm.* **2018**, *154*, 30.
- [27] Chu, Z. Z.; Wang, D.; Wu, H. W.; Zou, D. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2016**, *32*, 1273 (in Chinese). (初增泽, 王丹, 吴红伟, 邹德春, 物理化学学报, **2016**, *32*, 1273.)
- [28] Lin, D. Y.; Song, S. C.; Chen, Z. Y.; Guo P. G.; Chen, J. H.; Shi, H. H.; Mai, Y. L.; Song, H. C. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 103 (in Chinese). (林丹燕, 宋森川, 陈智勇, 郭鹏然, 陈江韩, 史华红, 麦裕良, 宋化灿, 有机化学, **2018**, *38*, 103.)
- [29] Tao, Y. T.; Wang, Q.; Yang, C. L.; Zhong, C.; Zhang, K.; Qin, J. G.; Ma, D. G. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 304.

(Li, L.; Fan, Y.)