

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2021.03.012

新型三蝶烯衍生物室温磷光材料的合成与表征

雷普一^{1,2}, 陈磅宽^{1,2}

(1. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488; 2. 北京市光电转换材料重点实验室, 北京 102488)

摘要: 为得到一种新的纯有机室温磷光材料, 本文采用咔唑与溴作为修饰基团, 设计并合成了一种新型的基于三蝶烯分子的电子给体-电子受体(D-A)型纯有机磷光材料 Cz-Br。利用 TD-DFT 计算从理论上对分子的轨道结构进行了分析; 利用核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱、X-射线单晶衍射等方法对其结构进行了相关表征; 利用紫外-可见光谱仪、稳态/瞬态荧光光谱仪等仪器对其光物理性质进行了研究与探讨。结果表明, 在室温下目标化合物用紫外光激发后在无定形态就具有肉眼可见的延迟发光现象, 在晶体形态具有较长寿命(0.212 s)的室温磷光性质, 可为目前的有机室温磷光材料设计提供参考。

关键词: 三蝶烯; 电子给体-电子受体; 室温磷光

中图分类号: O644.1; O626.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4710(2021)03-0386-11

Synthesis and characterization of novel triptycene derivative room-temperature phosphorescence material

LEI Puyi^{1,2}, CHEN Pangkuan^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China;

2. Beijing Key Laboratory of Photoelectric/Electrophotonic Conversion Materials, Beijing 102488, China)

Abstract: In order to obtain a new organic room temperature phosphorous (RTP) material, a novel D-A type RTP material Cz-Br based on triptycene is designed and synthesized by using carbazole and bromine as modification groups. Molecular orbitals of these compounds are systematically studied by TD-DFT calculations, their structures are completely characterized and studied by ¹H, ¹³C NMR and XRD, and their optical properties are studied by UV-Vis spectrometer and steady-state / lifetime spectrofluorometer. A macroscopic delayed fluorescence of Cz-Br is observed at an amorphous state, with the results indicating that Cz-Br possessed a long life (0.212 s) phosphorescence emission in the crystalline state at room temperature, providing some reference for the current design strategy of organic room-temperature phosphorescence materials.

Key words: triptycene; donor-acceptor; room-temperature phosphorescence

室温磷光(room-temperature phosphorescence, RTP)是一种较为特殊的发光现象, 产生于分子体系受到激发跃迁至激发态, 由单重激发态经过系间窜跃(intersystem crossing, ISC)转移至三重激发态, 再由三重激发态经过辐射跃迁回基态的过程^[1], 并且, 因为三重激发态到基态的跃迁概率很低, 导致磷光具有较长的寿命(一般为 10⁻⁴ 秒至数秒)^[2]。同时, 由于磷光材料可以利用 75% 占比的

三重态激子的能量, 相对于传统的荧光材料, 磷光材料具有理论上 3 倍于荧光材料的量子效率^[3], 所以在 OLED 器件^[4]、分子/离子检测^[5]、生物成像^[6]等诸多领域有着广泛的应用。

由于含金属室温磷光材料往往存在制备困难、成本高昂、毒性大等缺点^[7], 设计合成不含金属的纯有机室温磷光材料成为本领域的一个重要课题。但是, 对于纯有机物, 三重态 T₁ 能量总是低于单重态

收稿日期: 2020-08-02; 网络出版日期: 2020-11-27

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1294.n.20201127.1116.006.html>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21772012)

第一作者: 雷普一, 男, 硕士生, 研究方向为有机荧光材料。E-mail: leipuyi@163.com

通信作者: 陈磅宽, 男, 教授, 博导, 研究方向为路易斯酸性共轭大环、双极性共轭大环等。E-mail: pangkuan@bit.edu.cn

S_1 能量,受到外界刺激如水、氧、温度变化时,处于 T_1 态的材料很容易通过非辐射跃迁的形式猝灭能量回到基态,大大降低了能量利用效率^[8];同时,纯有机结构本身的自旋轨道耦合能力较低,导致发生系间窜跃的难度升高^[9],故纯有机室温磷光材料的设计离不开产生磷光的两个关键因素:自旋轨道耦合效应的增强^[10]与非辐射振动弛豫的抑制^[11]。

近年来,许多方法已经被尝试用于实现纯有机分子的磷光发射,如在分子结构上引入重原子^[12]、采用氘代^[13]、引入芳香羰基、咪唑等能够稳定三线态或提高自旋轨道耦合效应的取代基^[14]等方法。同时,还可以利用物质结晶^[15]、引入聚合物^[16]、进行主客体掺杂^[11,17]等手段来降低非辐射跃迁,从而得到更高的磷光效率。

基于上述思路,Xiong 等^[18]、Tian 等^[19]分别于 2018 年和 2019 年报道了数种典型的简单结构室温磷光材料,这些材料的分子设计策略就是利用咪唑作为稳定三线态的核心取代基,从而得到了寿命达数百微秒的长寿命室温磷光性质;而 Li 等^[20]、Xu 等^[21]分别在 2015 年和 2017 年报道了数种结构较复杂的室温磷光材料,作者将卤素溴、羰基、咪唑等容易引起室温磷光的取代基结合起来,利用取代基的共同作用,同样得到了具有数百微秒的长寿命室温磷光分子。而且,这些研究表明,通过取代基的位置、种类的变化,可以实现对磷光过程的控制,从而得到一系列寿命、波长均可以调控的室温磷光材料化合物,其发展前景十分乐观。因此,合理的分子设计对有机室温磷光材料至关重要。

三蝶烯(triptycene)是一种基于双环[2,2,2]辛三烯结构的空桥联化合物,是最简单也是最基础的蝶烯家族成员。在空间上,三蝶烯的三个芳香体系的夹角均为 120° ,故三蝶烯具有高度的 D_{3h} 点群对称性以及三个开放的内部自由空腔(internal free volume, IFV)^[22-24]。由于其特殊的结构性质,人们在近十年内已经研究出了很多新型蝶烯衍生物,它们被广泛应用于分子机器^[25]、高分子化学^[26]和催化化学^[27]等领域。在发光材料领域,由于三蝶烯具有较强的刚性,其分子不易发生扭转与弯曲,可有效抑制分子的非辐射跃迁^[28],因此,近十年来已有很多基于三蝶烯的有机荧光材料被报道,其中包括圆偏振荧光(circularly polarized luminescence, CPL)材料^[29]、小分子荧光材料^[30]、热激活延迟荧光材料(thermally activated delayed fluorescence, TADF)^[31]等,证明了三蝶烯结构应用于发光材料领域的可行性与优越性。

然而,在室温磷光领域,目前还没有基于三蝶烯结构的有机室温磷光材料的报道。因此,同时从增强自旋轨道耦合效应与减弱分子非辐射振动两个思路综合考虑,本文设计并合成了一种以三蝶烯为骨架,咪唑与溴为修饰的新型三蝶烯发光材料,期望利用三蝶烯结构实现分子前线轨道的分离,构筑较小的单线态-三线态能级差 ΔE_{ST} ,利用咪唑与溴促进系间窜跃的产生及三线态的稳定,从而获得一种具有长寿命的纯有机室温磷光材料,拓展三蝶烯在磷光材料领域的应用。

1 实验部分

实验设计了如图 1 所示的合成路线,并最终成功合成了化合物 Cz-Br。

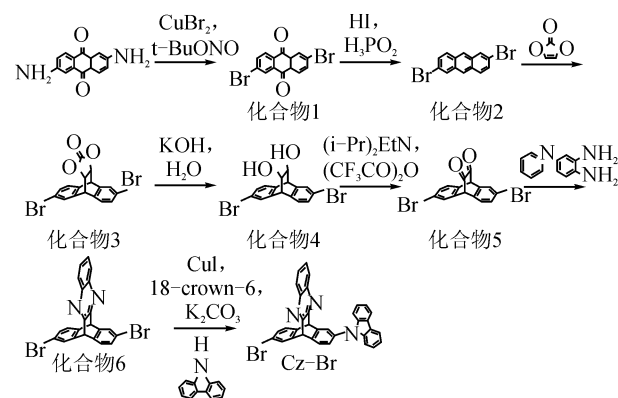


图 1 化合物 Cz-Br 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of compound Cz-Br

1.1 实验主要试剂及所用仪器

实验中所用的主要仪器及主要化学试剂的相关信息如表 1、表 2 所示。

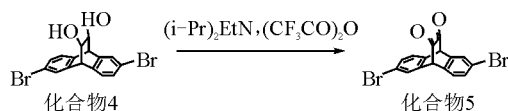
表 1 实验主要仪器

Tab. 1 Main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
紫外可见分光光度计	Cary 300	安捷伦仪器
高分辨荧光分光光度计	FLS 980	爱丁堡仪器
荧光分光光度计	F97 pro	棱光科技
量子效率仪	C11347	滨松仪器
核磁共振仪	Ascend 400M/700M	布鲁克仪器
旋转蒸发仪	Base Hei-VAP	海道夫仪器
高分辨质谱仪	6890A/5975C	安捷伦仪器
X-射线单晶衍射仪	D8 Venture	布鲁克仪器
手套箱	PRS790	布劳恩惰性气体科技

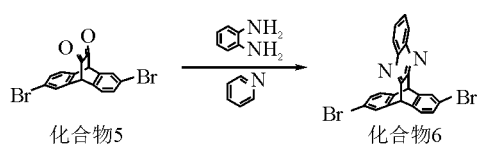
应降至室温,用旋转蒸发仪除去乙醇,用 30 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相并用无水硫酸钠干燥,用旋转蒸发仪旋去溶剂,得褐红色粗产品 4 (1.428 g, 90%)。该产品未经进一步分离提纯,直接进入下一步反应。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.38 (dd, *J* = 12.9, 1.8 Hz, 2H), 7.20 (dt, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2H), 7.17–7.08 (m, 2H), 4.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.93–3.74(m, 2H)。

1.2.5 化合物 5 的合成



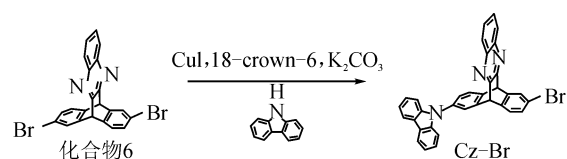
将 1 000 mL 反应瓶抽换 5 次氮气,氮气保护下加入 90 mL 无水二氯甲烷与 40 mL 无水二甲基亚砜,将反应瓶放入冷阱冷却至 -60℃ 并搅拌 20 分钟。逐滴滴加无水三氟乙酸酐 (40 mL) 并搅拌 1 小时。逐滴滴加 4 (7.690 g, 19.4mmol) 溶于 90 mL 无水二氯甲烷与 40 mL 无水二甲基亚砜的溶液并搅拌 1 小时。逐滴滴加 100 mL 二异丙基乙胺,反应 1 小时,使体系自然回至室温,搅拌过夜。用 100 mL 1 M 盐酸猝灭反应,并用 30 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相并用饱和食盐水、水分别洗涤 3 次,用无水硫酸钠干燥,用旋转蒸发仪旋干溶剂,粗产品用硅胶柱层析法分离提纯(流动相:石油醚/二氯甲烷 = 1 : 1, v/v),得橙色化合物 5 (5.77 g, 75%)。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.63 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.93 (s, 2H)。

1.2.6 化合物 6 的合成



于 250 mL 反应瓶中加入 1,2-苯二胺(1.298 g, 12 mmol),将其反复抽换氮气 5 次,氮气保护下加入 60 mL 无水甲醇及 12.9 mL 无水吡啶,再逐滴加入 5 (4.745 g, 12 mmol) 溶于 30 mL 无水甲醇的溶液。加热至 65 °C,氮气保护下搅拌反应过夜。待反应降至室温,减压抽滤,滤饼用甲醇和正己烷分别洗涤 3 次,得白色固体 6 (3.31 g, 59%)。所得产品未经进一步分离提纯,直接进入下一步反应。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.93 (ddd, *J* = 6.2, 3.4, 1.0 Hz, 2H), 7.68 (dq, *J* = 6.3, 3.2 Hz, 4H), 7.39 (dd, *J* = 8.0, 2.1 Hz, 2H), 7.28 (dd, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 2H), 5.57 (s, 2H)。

1.2.7 化合物 Cz-Br 的合成



于 50 mL 反应瓶中加入 6 (1 g, 2.15mmol)、吡啶(400 mg, 1.1 eqv.)、无水碳酸钾 (595 mg, eqv.)、碘化亚铜 (20 mg, 5%) 及 18-冠醚-6 (57 mg, 10%),再加入 15 mL 邻二氯苯,搅拌使固体溶解。将反应瓶放入冷阱冷却至 -78 °C,反复抽换氮气 5 次,氮气保护下用水浴使之回到室温,并加热至 180 °C,搅拌回流反应过夜。令反应回到室温,减压蒸馏除去邻二氯苯,用 30 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相并用饱和氯化铵溶液、饱和食盐水和水分别洗涤 3 次,用旋转蒸发仪旋去二氯甲烷,粗产品通过硅胶柱层析法分离提纯(流动相:石油醚/乙酸乙酯 = 15 : 1, v/v),得白色固体 Cz-Br (723 mg, 61%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.11 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.98 (tt, *J* = 7.0, 3.5 Hz, 2H), 7.80–7.69 (m, 5H), 7.46 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.39–7.26 (m, 8H), 5.74 (s, 1H), 5.68 (s, 1H). ESI-HRMS (*m/z*): calcd. for C₃₄H₂₀BrN₃ [M+H]⁺ 550.091 3, 552.089 3, found 550.089 8, 552.088 1。

必要的核磁、质谱表征图谱详见附录中的支持信息。

2 结果与讨论

2.1 理论计算

使用 Gaussian 09 程序,对目标产物 Cz-Br 进行 DFT 理论计算,通过混合密度泛函 B3LYP 计算几何结构和电子特性,基组为 6-31G*。使用 Gaussview 5.0(缩放半径为 75%,等值为 0.02)生成输入文件和轨道表示。使用 TD-DFT(B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-311G***)计算激发数据,结果如表 3、图 2 所示。计算数据及其余轨道分布详见支持信息。

表 3 Cz-Br 的 TD-DFT 计算统计

化合物	$E_{\text{HOMO}}^a /$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^a /$ (eV)	$E_{\text{gap}}^b /$ (eV)	$E_{\text{TD-DFT}}^c /$ (eV · nm ⁻¹)
Cz-Br	-5.70	-2.29	3.40	3.124 / 397

注:表中计算统计采用 B3LYP/6-31G*。

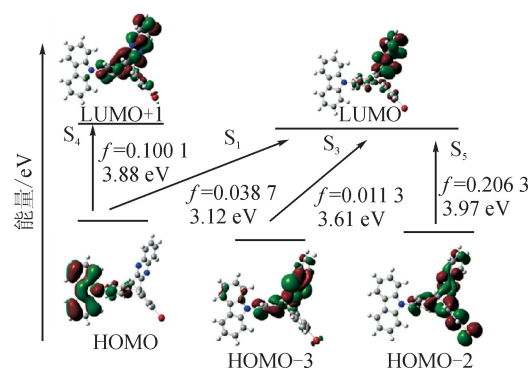


图 2 Cz-Br 的 TD-DFT 计算数据(B3LYP/6-311G^{**})

Fig. 2 TD-DFT calculation data of compound Cz-Br(B3LYP/6-311G^{**})

可以看到,化合物 Cz-Br 的 LUMO 轨道主要分布在三蝶烯的喹啉环和中间的桥联部分上,而 HOMO 轨道则主要分布于咪唑上,两者重叠的部分相对较少,仅在位于三蝶烯与咪唑相连的苯环部分有一些重叠。这表明,引入三蝶烯骨架可以较好地实现分子 HOMO-LUMO 轨道的分离,有助于受激发后发生分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT),这是典型的 D-A 体系特征,有利于构筑较小的单线态-三线态差 ΔE_{ST} ,从而有利于系间窜跃的发生。从基态到 S_1 、 S_2 和 S_3 各激发态的能级跃迁具有较为相似的垂直激发能,其振子强度很弱,但是其他更高能级的跃迁较为有效。比如, Cz-Br 分子从基态到第四激发态(S_4)的跃迁(HOMO \rightarrow LUMO+1, 320 nm, 3.876 eV, $f = 0.1001$)和从基态到第五激发态(S_5)的跃迁(HOMO-2 \rightarrow LUMO, 313 nm, 3.967 eV, $f = 0.2063$)都相对更加有效。

2.2 X-射线晶体分析

为了更精确地表征目标化合物的结构,采用混合溶剂自然挥发法(溶剂:二氯甲烷/甲醇=2:1, v/v)获得了目标产物 Cz-Br 的单晶,并用布鲁克仪器公司的 D8 Venture 型 X-射线单晶衍射仪对其进行了分析,结果如图 3 所示,晶体数据详见支持信息。

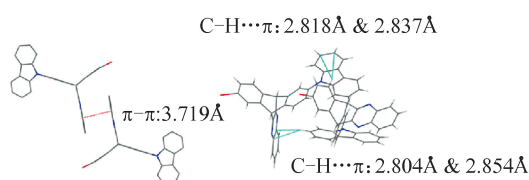


图 3 Cz-Br 的单晶结构及分子间相互作用示意图

Fig. 3 Single crystal structure and intermolecular interactions of Cz-Br

(注:为清晰表达,图中部分氢原子被省略。)

从单晶结构可知,化合物 Cz-Br 尽管使用了咪唑与溴作为修饰,但其骨架结构仍然维持着三蝶烯

的 Y 型构造,并未发生大的扭曲或形变。这与 TD-DFT 的计算结果相符,证明了三蝶烯骨架结构的刚性较强。从晶体之间的堆积图可以看到, Cz-Br 的晶体之间存在 3 种可见的互作用:

1) 一个分子上溴原子连接的苯环与另一个分子上咪唑的苯环之间存在 C-H \cdots π 相互作用(2.818 Å & 2.837 Å);

2) 一个分子上咪唑的苯环与另一个分子上咪唑的苯环之间存在 C-H \cdots π 相互作用(2.804 Å & 2.854 Å);

3) 两个分子各自的喹啉环之间的距离为 3.717 Å,说明存在 π - π 堆积作用。

这些相互作用共同说明, Cz-Br 的光物理性质不仅会受到其分子内咪唑、溴与咪唑的相互作用影响,还会因为其分子间的相互作用而发生变化。首先,较为规律的分子堆积排布会在相当程度上减小分子与氧气和水的接触表面积,最大限度地抑制水、氧气等环境因素对三线态的猝灭,从而有利于磷光的产生;其次,紧密的分子堆积还会最大程度地利用分子间的各种相互作用,限制分子自身的振动、扭曲和伸缩,减小了非辐射失活,有助于增强磷光发射。

2.3 光物理性质测试

2.3.1 溶液光物理性质测试

首先使用安捷伦仪器公司生产的 Cary 300 型紫外可见分光光度计及棱光科技公司生产的 F97 pro 型荧光分光光度计,对目标产物 Cz-Br 进行溶液态的紫外-可见光吸收光谱与不同溶剂的发射光谱分析,结果如图 4、图 5 所示。

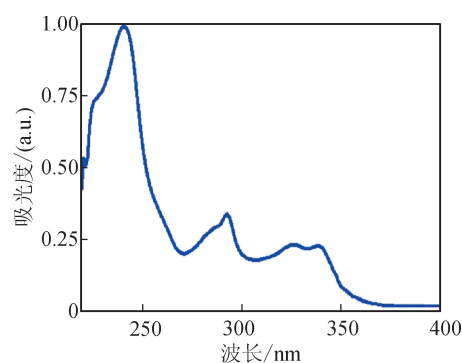


图 4 化合物 Cz-Br 在二氯甲烷中的紫外-可见光吸收光谱 ($c = 1 \times 10^{-5}$ M)

Fig. 4 UV-Vis spectra of Cz-Br in DCM ($c = 1 \times 10^{-5}$ M)

紫外吸收光谱显示, Cz-Br 在 $\lambda = 241$ nm 处有强吸收峰,在 $\lambda = 293$ nm 及 $\lambda = 334$ nm 处有弱吸收峰。其中, $\lambda = 241$ nm 和 $\lambda = 293$ nm 处的吸收来源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,而 $\lambda = 334$ nm 处的吸收则归因于化合物 Cz-Br 分子内电荷转移作用

导致的跃迁。

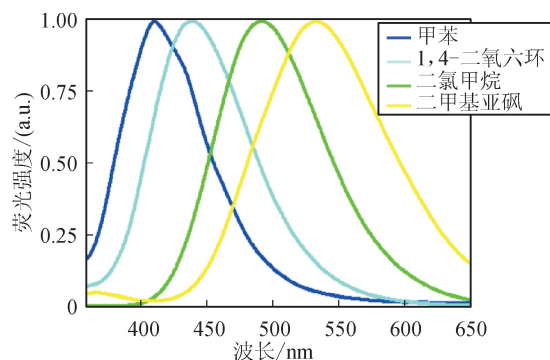


图5 化合物 Cz-Br 在不同溶剂中的发射光谱
($c = 1 \times 10^{-5}$ M)

Fig. 5 PL spectra of Cz-Br in different solvents
($c = 1 \times 10^{-5}$ M)

从室温下不同溶剂的发射光谱对比可以看出,随着溶剂极性的增大,化合物 Cz-Br 的发射波长也随之发生红移,且跨度范围较大。其原因是 Cz-Br 分子与溶剂分子存在相互作用,由于室温下大多数有机溶剂分子的介电取向弛豫时间远短于 Cz-Br 分子的单重态寿命,这种相互作用会先于荧光发射在激发态 Cz-Br 分子与有机溶剂分子之间建立。同时,富电子的咪唑与缺电子的溴、吡嗪环形成了较强的 ICT 作用,由于溶剂极性不同,这种相互作用导致的激发态能量转移程度也不同,从而导致了不同程度的发射波长红移。

根据图 6 的溶液态发光寿命可知,其寿命为 3.9 ns,属于纳秒级别,证明 Cz-Br 在溶液中的发光现象为荧光发射。

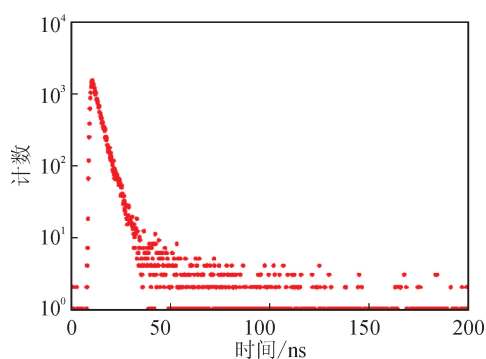


图6 Cz-Br 溶液荧光寿命测试
(二氯甲烷溶液, $c = 1 \times 10^{-5}$ M)

Fig. 6 Photoluminescence transition lifetime measurement of Cz-Br in solution (DCM, $c = 1 \times 10^{-5}$ M)

2.3.2 固体光物理性质测试

在实验中,利用柱色谱法分离 Cz-Br 时,发现试

管中析出的 Cz-Br 固体在被手提式紫外荧光灯 ($\lambda = 365$ nm) 照射时,即有肉眼可见的延迟发光现象,且并未对其进行冷冻、除水除氧等操作。为进一步表征这种现象,使用爱丁堡仪器公司生产的 FLS 980 型高分辨稳态/瞬态荧光分光光度计,对目标产物 Cz-Br 进行固态的荧光光谱与磷光光谱分析,结果如图 7 所示。

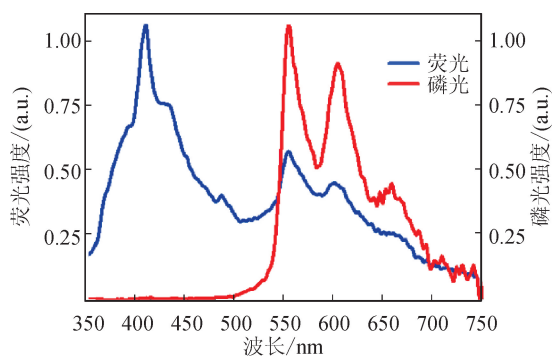


图7 Cz-Br 的荧光光谱与磷光光谱
(激发波长 $\lambda_{ex} = 330$ nm)

Fig. 7 Luminescence spectra and phosphorescence spectra of Cz-Br ($\lambda_{ex} = 330$ nm)

由图 7 可知,目标产物 Cz-Br 在无定形态下,在 $\lambda = 407$ nm 处有较强的发射峰,在 $\lambda = 603$ nm 和 $\lambda = 552$ nm 处有较弱的发射峰。由磷光光谱可知, $\lambda = 603$ nm 和 $\lambda = 552$ nm 处的两个发射峰均为磷光发射峰。这说明无定形态下的化合物 Cz-Br 即具有室温磷光性质。

使用爱丁堡仪器公司生产的 FLS 980 型高分辨荧光分光光度计对图 7 显示的三个发射峰分别进行荧光寿命分析。结果表明, $\lambda = 407$ nm 处的发射峰寿命为 2.027 ns,证明了该发射峰对应的是荧光发射,这与荧光光谱和磷光光谱对比所得结论一致。 $\lambda = 552$ nm 处的发射峰寿命为 0.212 s, $\lambda = 603$ nm 处的发射峰寿命为 0.195 s,证明了这两个发射峰对应的是磷光发射。

为进一步表征 Cz-Br 的室温磷光性质,使用爱丁堡仪器公司生产的 FLS 980 型高分辨荧光分光光度计,对目标产物 Cz-Br 分别进行无定形态和晶体形态下的磷光寿命分析,结果如图 8 所示。通过无定形态与晶体形态的寿命分析对比可看出,晶体形态的 Cz-Br 的磷光寿命(212 ms)要长于无定形态的磷光寿命(19 ms)。这说明在晶体形态下,化合物 Cz-Br 较强的分子间相互作用抑制了振动、扭曲等非辐射跃迁的发生,从而增强了磷光的发射。

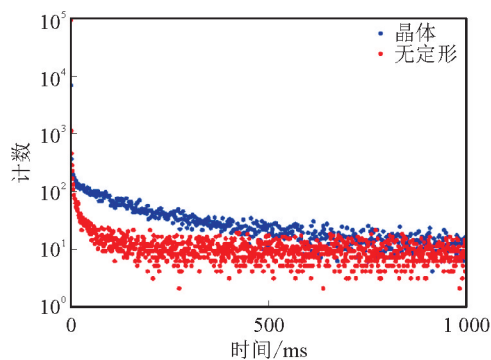


图8 不同形态下 Cz-Br 的固体发光寿命测试图
(激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$)

Fig. 8 Photoluminescence transition lifetime measurement of Cz-Br in amorphous state and crystalline state ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$)

3 结论

本文设计并合成了一种新型的三蝶烯骨架有机磷光材料 Cz-Br, 并通过核磁共振氢谱、质谱、X-射线单晶衍射分析分别表征了其结构, 通过光谱分析研究了其光物理性质。结果表明, 该材料显示出了良好的发光性能及较好的室温磷光性质, 其寿命达到了 0.212 s。根据各种数据结果, 分子 Cz-Br 的磷光现象产生的原因为:

1) 引入了卤素原子溴, 溴原子由于原子序数较大, 其重原子效应增强了自旋轨道耦合作用, 提高了电子发生自旋翻转的概率, 促进了 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜跃(ISC)过程, 最终提高了三线态激子产生的数量, 从而提高了磷光的辐射速率和量子产率;

2) 引入了咪唑基团, 咪唑是一种接近平面构象的有机中间体, 作为取代基引入目标分子时, 由于本身具有一定的系间窜跃能力, 故对其引入的分子也会起到相似的作用, 可以稳定三线态, 促进分子的系间窜跃过程, 从而有利于产生室温磷光;

3) 以三蝶烯分子作为骨架, 三蝶烯本身具有的刚性立体结构可以抑制分子的非辐射猝灭过程, 如旋转、扭曲和伸缩运动, 从而提高磷光的效率;

4) 形成晶体可以有效隔离水、氧气等外界因素的干扰, 保护三线态, 从而提高荧光效率; 分子间的各种相互作用也可以起到抑制非辐射猝灭过程的作用。

实验证明, Cz-Br 分子具备较好的室温磷光性质, 具有作为磷光材料应用的潜力, 也印证了该分子设计理念的合理性。同时, 化合物 Cz-Br 的室温磷光性质在三蝶烯衍生物中为首次报道, 拓展了三蝶烯在发光材料领域的应用。希望新型化合物 Cz-Br

及其类似化合物在发光器件、磷光探针等领域有更广泛的应用。

参考文献:

- [1] BARYSHNIKOV G, MINAEV B, ÅGREN H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6500-6537.
- [2] 赵曼竹. 有机室温磷光材料的分子发光理论研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2019.
ZHAO Manzhu. Theoretical study on molecular luminescence of organic room temperature phosphorescent materials [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2019.
- [3] TAKAO I. Fluorescence and phosphorescence from higher excited states of organic molecules[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 4541-4568.
- [4] XU Ting, ZHANG Yexin, WANG Bo, et al. Highly simplified reddish orange phosphorescent organic light-emitting diodes incorporating a novel carrier- and excitation-confining spiro-exciplex-forming host for reduced efficiency roll-off[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2701-2710.
- [5] WU Qi, MA Huili, LING Kun, et al. Reversible ultralong organic phosphorescence for visual and selective chloroform detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(39): 33730-33736.
- [6] YOU Y, CHO S, NAM W. Cyclometalated iridium (III) complexes for phosphorescence sensing of biological metal ions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(4): 1804-1815.
- [7] ZHU Lili, HUANG Y E, GONG Liaokuo, et al. Ligand control of room-temperature phosphorescence violating Kasha's rule in hybrid organic-inorganic metal halides[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32: 1454-1460.
- [8] HU Jianxu, WYATT P B, GILLIN W P, et al. Continuous tuning of organic phosphorescence by diluting triplet diffusion at the molecular level[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(8): 2022-2024.
- [9] KUIJT J, ARIESE F, BRINKMAN U A T, et al. Room temperature phosphorescence in the liquid state as a tool in analytical chemistry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 488(2): 135-171.
- [10] 李峰, 辛林远, 马於光, 等. 有机自旋电子学的应用研究进展[J]. *科学通报*, 2008, 53(23): 2865-2871.
- [11] LI Dengfeng, LU Feifei, WANG Jie, et al. Amorphous metal-free room-temperature phosphorescent small molecules with multicolor photoluminescence via a host-guest and dual-emission strategy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(5): 1916-1923.

- [12] PANG Xue, JIN Weijun. Halogen bonding in the design of organic phosphors [J]. *Topics in Current Chemistry*, 2015, 359: 115-146.
- [13] HIRATA S, TOTANI K, ZHANG Junxiang, et al. Efficient persistent room temperature phosphorescence in organic amorphous materials under ambient conditions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(27):3386-3397.
- [14] BHATTACHARJEE I, ACHARYA N, BHATIA H, et al. Dual emission through thermally activated delayed fluorescence and room-temperature phosphorescence, and their thermal enhancement via solid-state structural change in a carbazole-quinoline conjugate [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(11): 2733-2738.
- [15] YUAN Wangzhang, SHEN Xiaoyuan, ZHAO Hui, et al. Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(13): 6090-6099.
- [16] WU Qi, XIONG Hui, ZHU Yong, et al. Self-healing amorphous polymers with room-temperature phosphorescence enabled by boron-based dative bonds[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2: 699-705.
- [17] ZHU Tianyu, VOORHIS T V. Charge recombination in phosphorescent organic light-emitting diode host-guest systems through QM/MM simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(36): 19987-19994.
- [18] XIONG Yu, ZHAO Zheng, ZHAO Weijun, et al. Designing efficient and ultralong pure organic room-temperature phosphorescent materials by structural isomerism[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 7997-8001.
- [19] TIAN Shuai, MA Huili, WANG Xuan, et al. Utilizing d- $p\pi$ bonds for ultralong organic phosphorescence [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(20): 6645-6649.
- [20] LI Chenyu, TANG Xi, ZHANG Liuqing, et al. Reversible luminescence switching of an organic solid: controllable on-off persistent room temperature phosphorescence and stimulated multiple fluorescence conversion[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(9): 1184-1190.
- [21] XU Bingjia, WU Haozhong, CHEN Junru, et al. White-light emission from a single heavy atom-free molecule with room temperature phosphorescence, mechanochromism and thermochromism[J]. *Chemical Science*, 2017, 8: 1909-1914.
- [22] LUO J, HART H. New iptycenes using 2,3-naphtho [b] triptycene as a synthon [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1987, 52: 3631-3636.
- [23] 蒋晓乾, 管鑫, 张红. 三蝶烯衍生物研究新进展[J]. *有机化学*, 2001, 31(7): 949-963.
- JIANG Xiaoqian, GUAN Xin, ZHANG Hong. New progress of researches in triptycene derivatives [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2001, 31(7): 949-963.
- [24] CHONG J H, MACLACHLAN M J. Iptycenes in supramolecular and materials chemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(12): 3301-3315.
- [25] BACLJIĆ J D, BALZANI V, CREDI A, et al. A molecular elevator [J]. *Science*, 2004, 303(5665): 1845-1849.
- [26] BERA R, ANSARI M, ALAM A, et al. Triptycene, phenolic-OH, and azo-functionalized porous organic polymers: efficient and selective CO₂ capture[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(5): 959-968.
- [27] LIAO Yudan, ZHANG Yixin, CUI Lei, et al. Pentip-tycenyyl substituents in insertion polymerization with α -diimine nickel and palladium species[J]. *Organometallics*, 2019, 38(9): 2075-2083.
- [28] HUANG Wenliang, EINZINGER M, ZHU Tianyu, et al. Molecular design of deep blue thermally activated delayed fluorescence materials employing a homoconjugative triptycene scaffold and dihedral angle tuning[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(5): 1462-1466.
- [29] IKAI T, YOSHIDA T, AWATA S, et al. Circularly polarized luminescent triptycene-based polymers [J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(3): 364-369.
- [30] BIEGGER P, STOLZ S, INTORP S N, et al. Soluble diazaip-tycenes: materials for solution-processed organic electronics[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2015, 80(1): 582-589.
- [31] KAWASUMI K, WU T, ZHU Tianyu, et al. Thermally activated delayed fluorescence materials based on homoconjugation effect of donor-acceptor triptycenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(37): 11908-11911.
- [32] LIN Y Z, HUANG C H, CHANG Y J, et al. Anthracene based organic dipolar compounds for sensitized solar cells [J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(2): 262-269.

(相关支持信息请查看下文附录)

附录

《新型三蝶烯衍生物室温磷光材料的合成与表征》支持信息

1 核磁共振表征

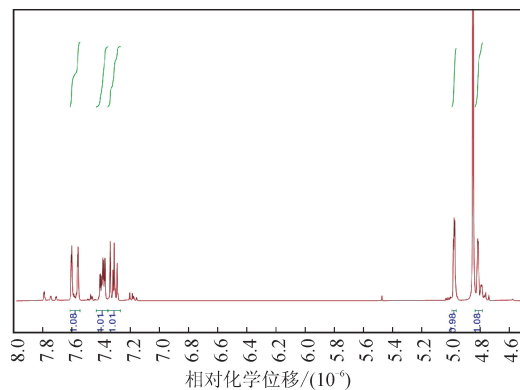


图 S1 化合物 3 的核磁共振 ^1H NMR 谱
(400 MHz, MeOH-d_4)
Fig. S1 ^1H NMR spectrum
(400 MHz, MeOH-d_4) of compound 3

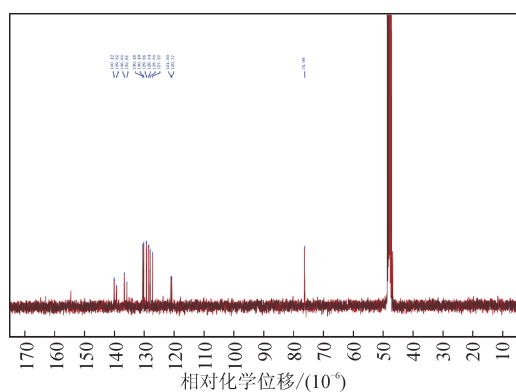


图 S2 化合物 3 的核磁共振 ^{13}C NMR 谱
(176 MHz, MeOH-d_4)
Fig. S2 ^{13}C NMR spectrum
(176 MHz, MeOH-d_4) of compound 3

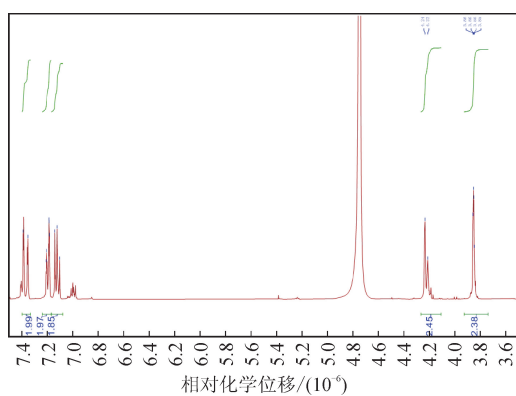


图 S3 化合物 4 的核磁共振 ^1H NMR 谱
(400 MHz, MeOH-d_4)
Fig. S3 ^1H NMR spectrum (400 MHz, MeOH-d_4)
of compound 4

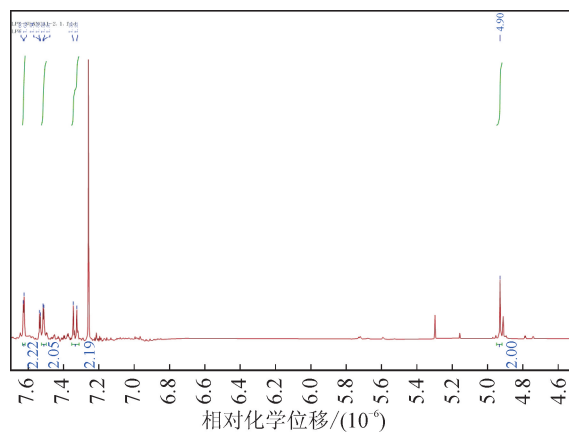


图 S4 化合物 5 的核磁共振 ^1H NMR 谱
(400 MHz, MeOH-d_4)
Fig. S4 ^1H NMR spectrum (400 MHz, MeOH-d_4)
of compound 5

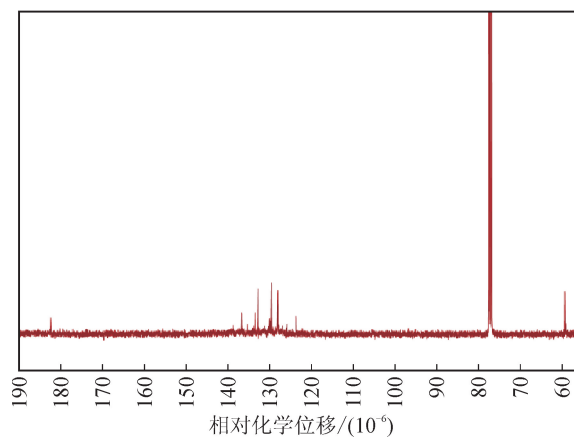


图 S5 化合物 5 的核磁共振 ^{13}C NMR 谱
(176 MHz, CDCl_3)
Fig. S5 ^{13}C NMR spectrum (176 MHz, CDCl_3)
of compound 5

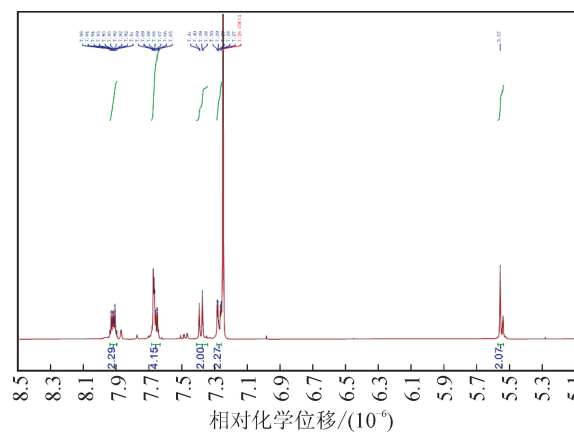


图 S6 化合物 6 的核磁共振 ^1H NMR 谱
(400 MHz, CDCl_3)
Fig. S6 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3)
of compound 6

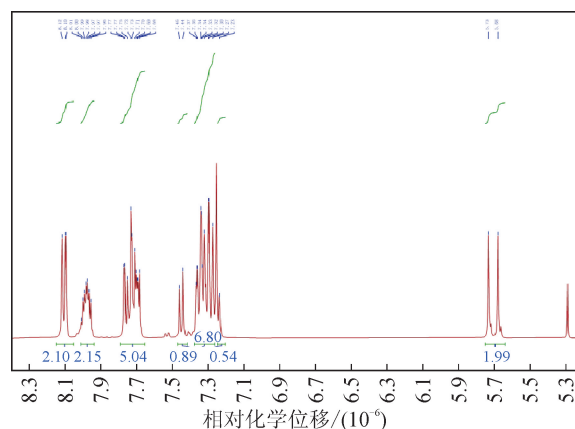


图 S7 化合物 Cz-Br 的核磁共振¹H NMR 谱
(400 MHz, CDCl₃)

Fig. S7 ¹H NMR spectrum(400 MHz, CDCl₃)
of compound Cz-Br

2 质谱表征

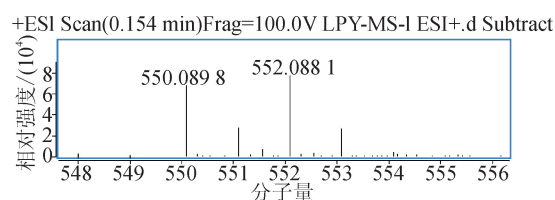


图 S8 化合物 Cz-Br 的质谱(离子源 ESI+;
分子式 C₃₄H₂₀BrN₃[M+H]⁺ 计算值 550.091 3,
552.089 3, 找到 550.089 8, 552.088 1)

Fig. S8 ESI+ HRMS of compound Cz-Br (C₃₄H₂₀BrN₃[M+H]⁺
calculated 550.091 3, 552.089 3, found 550.089 8, 552.088 1)

3 晶体分析

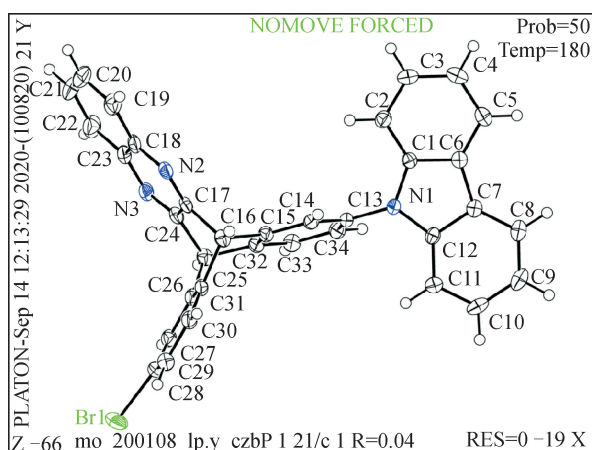


图 S9 化合物 Cz-Br 的晶体结构
(导出来源: <http://checkcif.iucr.org/>)

Fig. S9 Single crystal structure of compound
Cz-Br(derived from <http://checkcif.iucr.org/>)

表 S1 化合物 Cz-Br 的晶体数据

Tab. S1 Single crystal data of compound Cz-Br

晶体参数	信息
Identification code	Cz-Br
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₀ BrN ₃
Formula weight	550.44
Temperature/K	180
Crystal system	triclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell	$a=9.6827(3)\text{Å}$
	$\alpha=90^\circ$
	$b=30.8758(12)\text{Å}$
	$\beta=118.7650(10)^\circ$
Volume/ Å^3	$c=9.9931(4)\text{Å}$
	$\gamma=90^\circ$
Z	2618.89(17)
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	4
μ/mm^{-1}	1.396
F(000)	1.598
Crystal size/ mm^3	1 120.0
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$)
2θ range for data collection/ $^\circ$	$0.28 \times 0.15 \times 0.09$
Index ranges	$-12 \leq h \leq 11$,
	$-40 \leq k \leq 40$,
	$-13 \leq l \leq 12$
Reflections collected	34 536
Independent reflections	6 029 [$R_{\text{int}}=0.0497$, $R_{\text{sigma}}=0.0436$]
Data/restraints/parameters	6 029/0/343
Goodness-of-fit on F^2	1.041
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0431$, $wR_2=0.1068$
Final R indexes [all data]	$R_1=0.0645$, $wR_2=0.1158$
Largest diff. peak/hole($e.\text{Å}^{-3}$)	1.49/-0.55

4 理论计算

表 S2 化合物 Cz-Br 经 DFT 优化后的原子坐标数据

Tab. S2 Atomic coordinate data of Cz-Br

原子序号	原子类别	X	Y	Z	原子序号	原子类别	X	Y	Z
1	Br	-5.029 024	-4.223 236	-0.222 858	30	C	-3.163 850	3.465 764	0.894 346
2	C	6.885 159	-1.961 751	0.060 731	31	C	-3.869 526	4.470 828	1.591 052
3	C	6.582 750	-3.236 632	0.522 390	32	C	-4.115 118	5.685 585	0.991 238
4	C	5.276 328	-3.561 711	0.917 535	33	C	4.561 335	-1.342 985	0.414 028
5	C	4.249 498	-2.625 061	0.868 073	34	C	-3.666 080	5.940 386	-0.323 250
6	C	4.109 740	2.126 657	-0.574 288	35	C	-2.975 681	4.977 825	-1.024 974
7	C	5.085 133	2.988 290	-1.064 530	36	H	7.145 855	3.262 788	-1.630 445
8	C	6.410 792	2.565 767	-1.245 255	37	H	7.815 306	0.945 410	-1.062 105
9	C	6.787 948	1.266 359	-0.929 982	38	H	1.770 117	0.288 850	-1.477 117
10	C	2.340 288	-0.181 555	0.547 305	39	H	0.194 742	-0.579 217	3.158 391
11	C	1.418 177	0.112 462	-0.467 436	40	H	2.621 258	-0.634 057	-2.624 742
12	C	0.067 325	0.159 916	-0.162 724	41	H	-2.254 330	-0.182 371	2.303 902
13	C	-0.380 164	-0.095 792	1.142 902	42	H	-0.730 994	0.680 626	-2.152 718
14	C	0.532 493	-0.389 687	2.145 517	43	H	-2.144 245	-1.308 991	-3.116 586
15	C	1.896 025	-0.425 946	1.847 742	44	H	-3.724 813	-3.171 073	-2.671 020
16	C	5.872 037	-1.000 552	-0.000 010	45	H	-3.724 986	-2.198 689	1.516 889
17	C	-1.899 099	-0.006 574	1.290 442	46	H	-4.202 966	4.249 439	2.597 757
18	C	-2.483 946	-0.967 428	0.254 456	47	H	-4.657 343	6.454 768	1.529 165
19	C	-2.037 262	-0.714 042	-1.051 560	48	H	-3.868 707	6.902 294	-0.780 045
20	C	-1.068 031	0.464 280	-1.140 863	49	H	-2.620 057	5.146 920	-2.034 248
21	C	5.827 860	0.378 873	-0.435 590	50	H	7.893 858	-1.716 407	-0.252 746
22	C	-2.482 315	-1.499 919	-2.104 064	51	H	7.359 849	-3.990 217	0.574 738
23	C	-3.373 256	-2.548 772	-1.858 688	52	H	5.059 101	-4.564 858	1.266 707
24	C	-3.804 913	-2.784 717	-0.559 031	53	H	3.242 266	-2.886 941	1.166 826
25	C	-3.372 789	-2.001 024	0.512 366	54	H	3.091 308	2.464 638	-0.429 501
26	C	4.491 715	0.819 415	-0.270 063	55	H	4.812 868	4.008 891	-1.308 737
27	C	-1.813 192	1.647 358	-0.534 658	56	N	-2.017 417	2.775 461	-1.149 482
28	C	-2.270 829	1.387 955	0.801 456	57	N	3.728 546	-0.231 992	0.247 267
29	C	-2.709 683	3.723 471	-0.433 872	58	N	-2.927 623	2.259 272	1.509 602

注:表中数据统计采用 B3LYP/6-31G*。

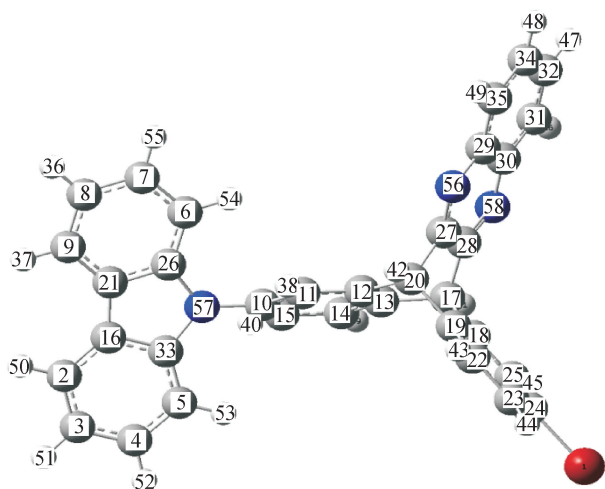


图 S10 化合物 Cz-Br 经 DFT 优化后的结构图
(B3LYP/6-311G*)

Fig. S10 Optimized structure of Cz-Br
(optimized by DFT calculations, B3LYP/6-311G*)

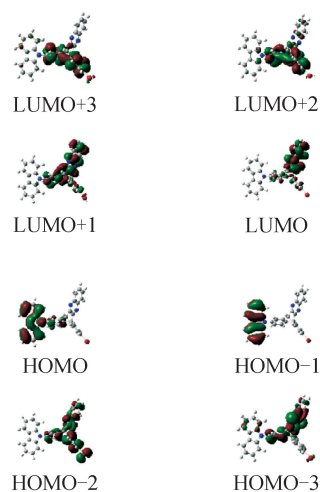


图 S11 化合物 Cz-Br 的前线轨道分布
(B3LYP/6-311G*)

Fig. S11 Frontier orbital distribution of Cz-Br
(optimized by DFT calculations, B3LYP/6-311G*)

(责任编辑 周 蓓,王卫勋)