

稠环修饰的吩噻嗪类有机余辉体系的 构筑策略与性能调控

刘佩佩^{1#}, 闫琬婷^{1#}, 袁文涛¹, 李倩倩¹, 李 振^{1,2}

(1. 武汉大学化学与分子科学学院, 有机高分子光电功能材料湖北省重点实验室, 武汉 430072;
2. 湖北大学化学化工学院, 武汉 430062)

摘要 以吩噻嗪为核心构筑单元, 合成了3种五环稠合衍生物(E-2NAP, Z-2NAP与Ph-ANT)以及2种六环稠合衍生物(E-NAP-ANT与Z-NAP-ANT). 结果表明, 在五环体系中, 具有不对称结构的E-2NAP在77 K的溶液中表现出比对称结构的Z-2NAP更强的余辉发射; 而Ph-ANT在粉末态下则表现出显著的温度依赖性, 其在293 K时余辉寿命达到最大值(119.68 ms), 该行为主要由热活化延迟荧光机制(TADF)主导. 当温度超过293 K时, TADF过程与三重态激子的非辐射耗散之间竞争加剧, 导致余辉寿命缩短. 本研究通过调控稠环数量与连接位点, 实现了对分子构象、堆积模式及余辉性能的有效调控, 为吩噻嗪类余辉材料的设计提供了重要的分子设计思路.

关键词 吩噻嗪稠环体系; 分子构象; 余辉性能

中图分类号 O625 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250388

Strategies for Constructing and Organic Afterglow Tuning of Phenothiazine Fused Ring Systems

LIU Peipei^{1#}, YAN Wanting^{1#}, YUAN Wentao¹, LI Qianqian^{1*}, LI Zhen^{1,2*}

(1. Hubei Key Lab on Organic and Polymeric Opto-Electronic Materials, College of Chemistry and
Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract Based on the phenothiazine core, we have synthesized three pentacyclic derivatives (E-2NAP, Z-2NAP, and Ph-ANT), together with two hexacyclic derivatives (E-NAP-ANT and Z-NAP-ANT). In the pentacyclic series, the asymmetric derivative E-2NAP shows stronger afterglow emission in frozen solution (77 K) than that of the symmetric Z-2NAP. In the solid state, Ph-ANT exhibits distinct thermally responsive behavior, with an afterglow lifetime reaching a maximum of 119.68 ms at 293 K, which is primarily attributed to a thermally activated delayed fluorescence (TADF) mechanism. Above 293 K, competition emerges between the TADF pathway and non-radiative decay channels of triplet excitons, resulting in a reduction in afterglow lifetime. In summary, through rational modulation of the fused-ring number and substitution positions, this work demonstrates effective adjustment of molecular conformation, solid-state packing, and room-temperature afterglow properties, providing important insights for the molecular design of phenothiazine-based room-temperature afterglow materials.

收稿日期: 2025-12-22. 网络首发日期: 2026-01-21.

联系人简介: 李倩倩, 女, 博士, 教授, 主要从事有机余辉材料的设计、合成与应用方面的研究. E-mail: liqianqian@whu.edu.cn

李 振, 男, 博士, 教授, 主要从事新结构、新功能的有机分子和聚合物在有机电子与光子学领域发展方面的研究.

E-mail: lizhen@whu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22235006)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22235006).

共同第一作者.

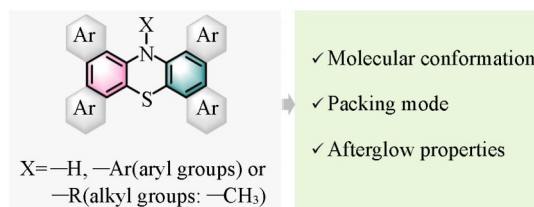
Keywords Phenothiazine fused ring; Molecular conformation; Afterglow property

近年来,具有长寿命发光特性的有机余辉材料,尤其是基于纯有机分子的余辉体系,受到了研究者的广泛关注.这类材料通常展现出毫秒至秒量级的发光寿命,在时间分辨光学成像、高级防伪、生物传感及信息加密存储等多个前沿领域展现出重要的应用价值^[1-6].有机余辉的长寿命发光主要源于两种机制:其一为激发三重态(T_1)向基态(S_0)辐射跃迁所产生的磷光;其二则是经由三重态的反系间窜越到达激发单线态(S_1),随后通过 S_1 至 S_0 的辐射跃迁所产生的热致延迟荧光(TADF).然而,由于三重态和单重态之间的过程受自旋选择定则的限制,且有机分子中自旋-轨道耦合作用通常较弱,导致辐射跃迁效率低^[7,8];同时,三重态激子易通过非辐射通道耗散,或受氧气、水汽等环境因素猝灭,进一步制约了余辉性能的提高^[9,10].因此,要获得具有高效率、长寿命特性的有机余辉材料,关键举措之一在于有效抑制三重态的非辐射失活过程.

在目前已发展出的多种增强有机余辉的策略中,构建刚性分子结构被证实是极为有效的途径之一.刚性体系可显著抑制因分子振动与转动导致的能量损失,进而降低非辐射跃迁概率,延长余辉寿命^[11-15].从分子结构设计角度出发,引入稠环结构是构建刚性体系的常用方法.此类结构不仅能扩展 π 共轭体系,有利于促进系间窜越、稳定三重态激子,还能有效调控余辉发射波长.然而,多环芳香结构通常具有平面几何特征,在固态下容易形成紧密的分子堆积,进而引发聚集诱导猝灭现象,反而削弱了发光性能.因此,在稠环体系的设计过程中,如何平衡分子刚性与堆积模式,合理调控分子的空间构象以减弱过强的分子间相互作用,同时保留刚性结构对余辉的增强效应,已成为实现高性能有机余辉所面临的关键挑战与研究焦点^[16-19].

吩噻嗪(PTZ)是一类典型的三环芳香杂环化合物,其结构同时含有氮(N)和硫(S)杂原子,兼具刚性骨架与构象柔性,并呈现出独特的非平面蝶状构象^[20].这种非平面构象能有效抑制分子的过度聚集,从而提升材料在电池和有机发光二极管(OLED)等器件中的性能^[21,22].近年来,吩噻嗪已成为有机余辉材料的研究热点之一.其骨架中的N和S杂原子可促进 $n-\pi^*$ 跃迁及相应的系间窜越过程,因此常用于构建有机室温磷光材料.其柔性骨架赋予分子良好的构象调控能力,能够抑制因 $\pi-\pi$ 堆积过密导致的三重态-三重态猝灭,从而提高发光量子产率.此外,吩噻嗪中的N和S原子具有强给电子特性,有利于构建供体-受体结构,促进分子内电荷转移,进而提升发光效率.目前,针对吩噻嗪母核的研究主要集中于N位取代(如烷基、芳基等),以及对两侧芳环引入位阻取代基(如烷基、杂原子等),以探索其构效关系对发光性能的影响^[23-26],而在吩噻嗪两侧芳环上进行扩环修饰的研究则相对较少^[27].关于稠环数量与稠合位点如何精确调控分子构象、堆积行为及余辉性能(如寿命、效率和发射波长)这一关键问题尚缺乏系统研究.

本研究以吩噻嗪稠环体系为核心,通过在母核两侧进行扩环,调控稠环数量与稠合位点,实现对分子构型的精准调节,进而优化余辉颜色与寿命,为高性能有机余辉材料的设计提供新思路(Scheme 1).具体而言,首先在吩噻嗪核心母核的两侧分别引入两个萘环进行扩环,由此得到了两种五环化合物:一种是2个萘环在核心母核上呈一上一下异侧分布的E-2NAP,另一种是2个萘环朝向为同侧的Z-2NAP.随后,通过改变吩噻嗪核心的两侧连接基团来探究相同稠环数下不同芳香环对发光性质的影响,由此设计并合成了同样具有五环结构的Ph-ANT,该化合物的结构特征在于,其核心母核的一侧连接着苯环,另一侧则连接着萘环.为深入探究稠环数量对分子构象以及发光性质所产生的影响,研究进一步在核心母核两侧开展扩环工作,成功制备出六环化合物E-NAP-ANT和Z-NAP-ANT.其中,E-NAP-ANT的结构特征为:一侧连接萘环,另一侧连接萘环,且萘环与萘环在空间上呈一上一下异侧分布;而Z-NAP-ANT的结构特征是萘环与萘环在空间上朝向为同侧.实验结果表明,五环化合物相较于六环化合物呈现出



Scheme 1 Schematic illustration of the design concept of phenothiazine fused ring in this work

更优的余辉性能, 其中, 五环化合物 E-2NAP 在 77 K 的溶液中展现出最强的余辉发射; 五环化合物 Ph-ANT 的制备态粉末在 293 K 下实现了长达 119.68 ms 的余辉寿命.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

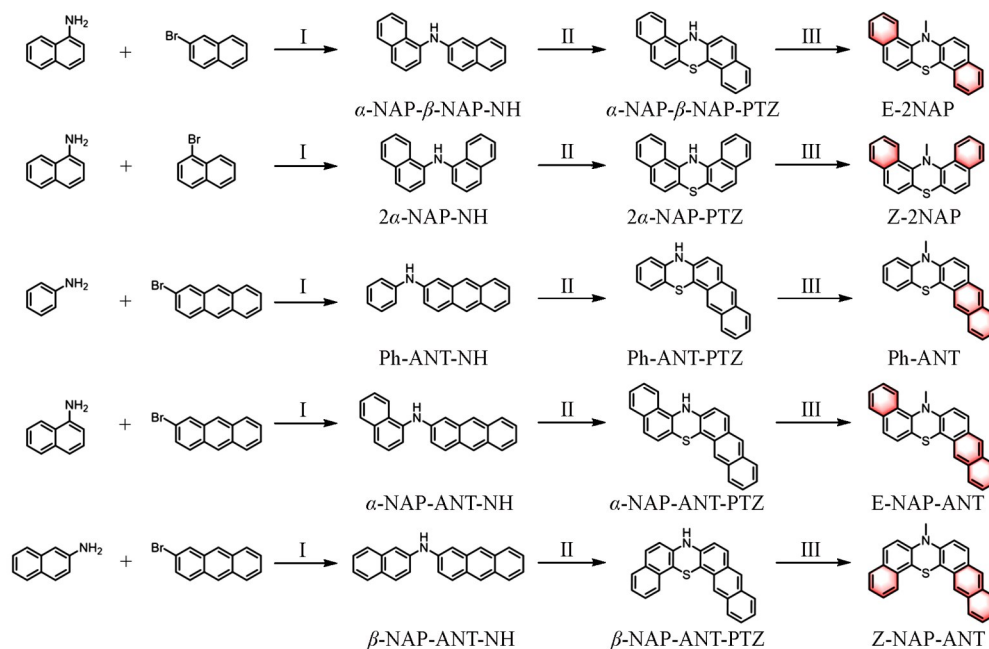
溴苻(纯度 98%) 和 2-萘胺(纯度 98%), 上海皓鸿生物医药科技有限公司; 1-溴萘(纯度 98%)、2-溴萘(纯度 97%) 和碘甲烷(纯度 99%), 上海毕得医药科技股份有限公司; 1-萘胺(纯度 98%)、碘苯(纯度 99%)、叔丁醇钾(纯度 98%)、醋酸钨(纯度 99%) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐(纯度 97%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2-溴菲(纯度 97%) 和碘, 北京伊诺凯科技有限公司; 硫粉、氯化钠、苯胺、冰醋酸、30% 双氧水、石油醚、甲苯(Tol.)、*N,N*-二甲基酰胺(DMF) 和二氯甲烷, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司. 以上化合物未经进一步纯化直接使用. 甲苯先通过氢氧化钾(KOH) 处理, 再在氩气保护下, 经钠钾合金回流重蒸纯化. DMF 通过氯化钙(CaH_2) 除水后蒸馏, 并冷却至室温后使用.

Bruker Avance III 型 400 MHz 核磁共振波谱仪(NMR), 瑞士 Bruker 公司; LaboACE LC-5060 型液相色谱仪, 日本分析工业公司; Orbitrap Ascend LC-MS 型液相色谱质谱联用仪, 德国赛默飞公司; RY-1G 型熔点仪, 天津天光新光学仪器科技有限公司; Hitachi F-4700 型荧光分光光度计, 日本日立公司; Shimadzu UV-2550 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司; Edinburgh FLS980 型稳态/瞬态荧光光谱仪, 英国爱丁堡公司; Bruker Smart Apex CCD 型 X 射线衍射仪(单晶样品, X 射线源为铜靶, $\lambda=0.154 \text{ nm}$), 日本 Rigaku 公司.

1.2 合成及表征

如 Scheme 2 所示, 本章涉及的所有目标分子的构筑均遵循以下步骤: 首先, 使含溴活性位点的萘环或苻环与带有氨基的萘环或苯环之间发生 Buchwald-Hartwig 偶联反应; 随后, 基于一次分子间及一次分子内亲电反应的原理, 以硫为关环试剂, 构建主体发光单元; 最后, 通过亲核取代反应实现烷基的引入, 从而得到目标化合物. 所有目标化合物的结构与纯度均经核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)、核磁共振碳谱($^{13}\text{C NMR}$)、质谱及高效液相色谱(HPLC) 验证, 相关谱图见本文支持信息图 S1~S35.

1.2.1 中间体 $\text{R}_1\text{-R}_2\text{-NH}$ 的合成 中间体 $\text{R}_1\text{-R}_2\text{-NH}$ 的合成步骤基本一致, 仅反应原料及其配比不同, 以中间体 $\alpha\text{-NAP-}\beta\text{-NAP-NH}$ 的合成为例具体说明.



Scheme 2 Synthesis of the intermediates and products

I. *t*-BuOK, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(t\text{-Bu})_3\text{PHBF}_4$, Tol., 110 °C; II. I_2 , S, *o*-DCB, 180 °C; III. CH_3I , NaH, DMF, 0 °C.

中间体 α -NAP- β -NAP-NH 的合成: 向干燥的 Schlenk 管中加入 0.25 mmol Pd(OAc)₂、0.13 mmol (*t*-Bu)₃PHBF₄、7.60 mmol *t*-BuOK、5.07 mmol 溴苯衍生物、6.08 mmol 苯胺衍生物和 25 mL 甲苯, 并置换氮气 3 次, 在 110 °C 下反应约 12 h. 待反应结束后, 冷却至室温并用水淬灭反应, 反应液用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相并用无水硫酸钠干燥, 通过旋转蒸发仪去除有机溶剂. 粗产品以石油醚/二氯甲烷/三乙胺(体积比 100/10/1)作淋洗剂通过柱层析的方法纯化. 白色固体(680.5 mg, 产率 49.9%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 7.87(d, *J*=8.3 Hz, 1H, ArH), 7.72(dd, *J*=8.0, 1.5 Hz, 1H, ArH), 7.61~7.54 (m, 2H, ArH), 7.48~7.38(m, 2H, ArH), 7.36~7.26(m, 3H, ArH), 7.25~7.16(m, 2H, ArH), 7.14~7.02(m, 3H, ArH), 5.80(s, 1H, NH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃), δ : 142.67, 138.68, 134.81, 134.79, 129.21, 129.03, 128.64, 128.05, 127.75, 126.49, 126.46, 126.27, 126.13, 125.87, 123.48, 123.36, 122.00, 119.74, 116.65, 111.38.

中间体 2 α -NAP-NH 的合成: 反应原料为 0.22 mmol Pd(OAc)₂、0.11 mmol (*t*-Bu)₃PHBF₄、6.49 mmol *t*-BuOK、4.33 mmol 溴苯衍生物、5.19 mmol 苯胺衍生物和 20 mL 甲苯. 白色固体(670.5 mg, 产率 57.6%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 8.09(d, *J*=8.2 Hz, 2H, ArH), 7.96~7.85(m, 2H, ArH), 7.59~7.41(m, 6H, ArH), 7.35(t, *J*=7.8 Hz, 2H, ArH), 7.04(d, *J*=7.4 Hz, 2H, ArH), 6.35(s, 1H, NH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃), δ : 140.31, 134.68, 128.65, 126.94, 126.22, 126.14, 125.69, 122.41, 121.80, 115.45, 32.16.

中间体 Ph-ANT-NH 的合成: 反应原料为 0.25 mmol Pd(OAc)₂、0.13 mmol (*t*-Bu)₃PHBF₄、7.50 mmol *t*-BuOK、5.00 mmol 溴苯衍生物、6.00 mmol 苯胺衍生物和 20 mL 甲苯. 黄色固体(910.0 mg, 产率 67.6%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 8.47(s, 1H, ArH), 8.11(d, *J*=9.3 Hz, 1H, ArH), 7.96(d, *J*=8.4 Hz, 1H, ArH), 7.79~7.64(m, 2H, ArH), 7.58(d, *J*=8.3 Hz, 1H, ArH), 7.42~7.10(m, 5H, ArH), 6.94(m, 3H, ArH), 5.75(s, 1H, NH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃), δ : 142.35, 139.79, 132.65, 132.06, 130.27, 129.90, 129.23, 128.89, 128.11, 127.94, 126.95, 125.44, 124.51, 122.34, 122.09, 120.22, 119.31, 114.54.

中间体 α -NAP-ANT-NH 的合成: 反应原料为 0.22 mmol Pd(OAc)₂、0.11 mmol (*t*-Bu)₃PHBF₄、6.67 mmol *t*-BuOK、4.45 mmol 溴苯衍生物、5.34 mmol 苯胺衍生物和 20 mL 甲苯. 黄色固体(640.3 mg, 产率 45.1%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 8.55(s, 1H, ArH), 8.11(d, *J*=9.3 Hz, 1H, ArH), 8.01(d, *J*=8.1 Hz, 1H, ArH), 7.87~7.82(m, 3H, ArH), 7.73(d, *J*=8.1 Hz, 1H, ArH), 7.60(d, *J*=8.1 Hz, 1H, ArH), 7.49~7.31(m, 6H, ArH), 7.23(dd, *J*=8.4, 6.8 Hz, 1H, ArH), 7.05(s, 1H, ArH), 5.75(s, 1H, NH). 因其溶解性太差无法得到碳谱.

中间体 β -NAP-ANT-NH: 反应原料为 0.097 mmol Pd(OAc)₂、0.049 mmol (*t*-Bu)₃PHBF₄、2.91 mmol *t*-BuOK、1.94 mmol 溴苯衍生物、2.33 mmol 苯胺衍生物和 20 mL 甲苯. 黄色固体(424.5 mg, 产率 68.6%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 8.34(s, 1H, ArH), 8.20(s, 1H, ArH), 7.99~7.88(m, 3H, ArH), 7.81(m, 2H, ArH), 7.72(d, *J*=8.2 Hz, 1H, ArH), 7.64(d, *J*=2.2 Hz, 1H, ArH), 7.61(d, *J*=2.3 Hz, 1H, ArH), 7.46~7.29(m, 6H, ArH), 5.30(s, 1H, NH). 因其溶解性太差无法得到碳谱.

1.2.2 中间体 R₁-R₂-PTZ 的合成 中间体 R₁-R₂-PTZ 的合成步骤基本一致, 仅反应原料及其配比不同, 以中间体 α -NAP- β -NAP-PTZ 的合成为例具体说明.

中间体 α -NAP- β -NAP-PTZ 的合成: 向 100 mL 耐压管中加入 2.50 mmol α -NAP- β -NAP-NH、5.00 mmol 硫、0.070 mmol I₂ 和 15 mL 1,2-二氯苯, 用氮气鼓泡 30 min 使反应混合物脱氧, 然后加热至 180 °C 反应约 12 h. 待反应结束后, 将反应体系冷却至室温并用盐水淬灭反应, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相并用无水硫酸钠干燥, 通过旋转蒸发仪去除有机溶剂. 粗产品以石油醚/二氯甲烷(体积比 3/1)作淋洗剂通过柱层析的方法纯化. 深红色固体(450.0 mg, 产率 60.2%). 熔点 172.5 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 8.40(dd, *J*=8.7, 1.0 Hz, 1H, ArH), 7.86~7.75(m, 3H, ArH), 7.72~7.65 (m, 1H, ArH), 7.59~7.45(m, 5H, ArH), 7.36(m, 1H, ArH), 7.18(d, *J*=8.4 Hz, 1H, ArH), 5.80(s,

1H, NH). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6), δ : 140.80, 138.15, 133.52, 130.63, 130.30, 128.92, 128.78, 127.88, 127.52, 126.51, 126.34, 125.49, 124.14, 122.72, 122.37, 122.17, 121.06, 118.09, 111.27, 109.14; HRMS(ESI), m/z : $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NS}^+$: 299.0769; found: 299.0763.

中间体 2α -NAP-PTZ 的合成: 反应原料为 2.50 mmol 2α -NAP-NH、5.00 mmol 硫、0.07 mmol I_2 和 15 mL 1,2-二氯苯. 深红色固体(420.0 mg, 产率 56.2%). 熔点 142.0 °C. ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 7.87(d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.76(d, $J=8.2$ Hz, 2H, ArH), 7.55(t, $J=7.7$ Hz, 2H, ArH), 7.42(t, $J=7.0$ Hz, 4H, ArH), 7.12(d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 5.88(s, 1H, NH). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 136.62, 133.30, 130.89, 129.14, 128.82, 126.49, 125.57, 124.96, 123.10, 122.37, 118.16, 114.27, 38.75, 28.95, 23.01, 14.08. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}-\text{H}]^-$ calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{NS}^-$: 298.0696; found: 298.0685.

中间体 Ph-ANT-PTZ 的合成: 反应原料为 3.61 mmol Ph-ANT-NH、7.22 mmol 硫、0.10 mmol I_2 和 20 mL 1,2-二氯苯. 深红色固体(480.7 mg, 产率 44.5%). ^1H NMR(400 MHz, DMSO- d_6), δ : 8.44(s, 1H, ArH), 8.22(s, 1H, ArH), 8.06(d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.00(d, $J=8.3$ Hz, 1H, ArH), 7.85(d, $J=8.9$ Hz, 1H, ArH), 7.46(m, 2H, ArH), 7.07(m, 3H, ArH), 6.83(m, 1H, ArH), 6.76(d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 5.85(s, 1H, NH). ^{13}C NMR(101 MHz, DMSO- d_6), δ : 142.65, 139.38, 132.42, 129.92, 129.02, 128.79, 128.45, 128.41, 128.34, 128.21, 127.54, 127.11, 126.63, 125.23, 123.06, 119.34, 118.78, 116.66, 115.15, 104.37.

中间体 α -NAP-ANT-PTZ 的合成: 反应原料为 1.03 mmol α -NAP-ANT-NH、2.06 mmol 硫、0.029 mmol I_2 和 10 mL 1,2-二氯苯. 深红色固体(89.0 mg, 产率 24.8%). ^1H NMR(400 MHz, DMSO- d_6), δ : 8.47(s, 1H, ArH), 8.41(d, $J=8.5$ Hz, 1H, ArH), 8.30(s, 1H, ArH), 8.10(d, $J=8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.02(d, $J=8.2$ Hz, 1H, ArH), 7.91(d, $J=8.9$ Hz, 1H, ArH), 7.84(d, $J=7.9$ Hz, 1H, ArH), 7.50(m, 6H, ArH), 7.21(d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 5.86(s, 1H, NH). ^{13}C NMR(101 MHz, DMSO- d_6), δ : 140.03, 137.92, 133.54, 132.40, 130.18, 129.41, 128.96, 128.71, 128.48, 128.36, 128.31, 127.48, 126.67, 126.59, 126.37, 125.53, 125.42, 123.03, 122.42, 121.07, 119.79, 119.47, 111.51, 106.15.

中间体 β -NAP-ANT-PTZ: 反应原料为 2.37 mmol β -NAP-ANT-NH、4.74 mmol 硫、0.066 mmol I_2 和 15 mL 1,2-二氯苯. 深红色固体(360.5 mg, 产率 43.6%). 熔点 190.0 °C. ^1H NMR(400 MHz, DMSO- d_6), δ : 8.45(m, 1H, ArH), 8.34~8.11(m, 2H, ArH), 8.02(m, 2H, ArH), 7.86(m, 2H, ArH), 7.78~7.24(m, 6H, ArH), 7.13(m, 1H, ArH), 5.76(s, 1H, NH). 因其溶解性太差无法得到碳谱. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NS}^+$: 349.0925; found: 349.0918.

1.2.3 目标产物的合成 目标产物的合成步骤基本一致, 仅反应物及其配比不同, 以化合物 E-2NAP 的合成作为具体说明.

化合物 E-2NAP 的合成: 向干燥的 Schlenk 管中加入 0.54 mmol NaH 和 0.36 mmol α -NAP- β -NAP-PTZ 和 6 mL DMF, 并置换氮气 3 次, 在冰浴条件下搅拌 1 h, 再加入 2.0 mol 碘甲烷, 室温条件下反应约 12 h. 待反应结束后用水淬灭反应, 反应液用二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相并用无水硫酸钠干燥, 通过旋转蒸发器去除有机溶剂. 粗产物用石油醚作淋洗剂通过柱层析的方法纯化. 白色固体(72.6 mg, 产率 64.5%). 熔点 141.5 °C. ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 8.17(d, $J=8.6$ Hz, 1H, ArH), 8.02(d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.80~7.60(m, 3H, ArH), 7.48(m, 3H, ArH), 7.36(d, $J=8.0$ Hz, 3H, ArH), 7.21(m, 1H, ArH), 3.50(s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3), δ : 145.03, 141.53, 134.09, 131.12, 130.73, 128.67, 128.48, 128.16, 127.56, 127.28, 126.58, 126.23, 125.55, 125.26, 125.09, 125.02, 124.89, 123.13, 122.94, 43.89, 1.07. HRMS(ESI), m/z : $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NS}$: 313.0925; found: 313.0926.

化合物 Z-2NAP 的合成: 反应物为 0.76 mmol NaH 和 0.51 mmol 2α -NAP-PTZ 和 6 mL DMF. 白色固体(32.1 mg, 产率 20.3%). 熔点 181.0 °C. ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 8.63(d,

$J=8.4$ Hz, 2H), 7.84(d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.65(m, 4H), 7.55~7.45(m, 2H), 7.36(d, $J=8.5$ Hz, 2H), 3.27(s, 1H, CH₃). ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ : 141.24, 133.76, 130.18, 129.90, 128.33, 126.79, 125.69, 124.93, 122.62, 41.97. HRMS(ESI), m/z : [M+H]⁺ calcd. for C₂₁H₁₆NS: 314.0998; found: 314.0990.

化合物 Ph-ANT 的合成: 反应物为 0.49 mmol NaH 和 0.33 mmol Ph-ANT-PTZ 和 6 mL DMF. 橙红色固体(60.5 mg, 产率 58.7%). 熔点: 168.5 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.66(s, 1H, ArH), 8.34(s, 1H, ArH), 8.03(d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.92(m, 2H, ArH), 7.51~7.37(m, 2H, ArH), 7.32~7.26(m, 2H, ArH), 7.23~7.15(m, 1H, ArH), 6.99(t, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 6.90(d, $J=8.1$ Hz, 1H, ArH), 3.56(s, 3H, CH₃). ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ : 130.51, 128.87, 128.25, 128.02, 127.97, 127.57, 127.52, 126.73, 125.81, 124.90, 123.31, 122.84, 121.11, 116.35, 113.90, 35.79. HRMS(ESI), m/z : [M]⁺ calcd. for C₂₁H₁₅NS: 313.0925; found: 313.0924.

化合物 E-NAP-ANT 的合成: 反应物为 1.50 mmol NaH 和 1.00 mmol α -NAP-ANT-PT 和 10 mL DMF. 黄色固体(160.1 mg, 产率 44.1%). 熔点 273.0 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.60(s, 1H, ArH), 8.37(s, 1H, ArH), 8.25(d, $J=8.5$ Hz, 1H, ArH), 8.05(d, $J=8.1$ Hz, 1H, ArH), 7.97(d, $J=8.1$ Hz, 1H, ArH), 7.91(d, $J=9.0$ Hz, 1H, ArH), 7.81(d, $J=8.1$ Hz, 1H, ArH), 7.60~7.41(m, 6H, ArH), 7.36(d, $J=8.5$ Hz, 1H, ArH), 3.60(s, 3H, CH₃). 因其溶解性太差无法得到碳谱. HRMS(ESI), m/z : [M]⁺ calcd. for C₂₅H₁₇NS: 363.1082; found: 363.1086.

化合物 Z-NAP-ANT 的合成: 反应物为 1.50 mmol NaH 和 1.00 mmol β -NAP-ANT-PTZ 和 10 mL DMF. 橙红色固体(160.5 mg, 产率 44.1%). 熔点 276.0 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.86(s, 1H, ArH), 8.48~8.42(m, 1H, ArH), 8.36(s, 1H, ArH), 8.09(d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.94(m, 2H, ArH), 7.77(m, 2H, ArH), 7.59(m, 1H, ArH), 7.51~7.27(m, 5H, ArH), 3.71(s, 3H, CH₃). ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ : 144.99, 132.41, 131.26, 130.56, 130.37, 129.06, 128.30, 128.18, 128.05, 127.64, 126.89, 126.75, 125.84, 124.91, 124.22, 123.25, 121.11, 116.23, 115.10, 36.24. HRMS(ESI), m/z : [M]⁺ calcd. for C₂₅H₁₇NS: 363.1082; found: 363.1076.

1.3 单晶培养

在黑暗环境下, 通过缓慢挥发二氯甲烷溶剂培养了 E-2NAP、Z-2NAP、Ph-ANT、E-NAP-ANT 和 Z-NAP-ANT 的单晶. 随后, 采用单晶 X 射线衍射仪收集衍射数据并解析了这些化合物的晶体结构.

1.4 计算方法

采用 Gaussian 16(Revision C. 01)程序对并环吩噻嗪体系进行了时间依赖密度泛函理论(Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT)计算. 采用单晶解析获得的结构, 在 PBE1PBE/DEF2SVP 水平下计算得到分子的前线轨道能级, 包括最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占分子轨道(LUMO), 以及激发单线态(S_n)和激发三线态(T_n)的能级. 自旋轨道耦合常数(Spin-orbital coupling, SOC)基于同样的基组和泛函下, 结合 PySOC 软件和 python 2.7 程序进行计算得到^[28]. 非共价相互作用(NCI)分析通过 Multiwfn 3.8 软件并基于 PBE1PBE/def2svp 基组泛函水平上进行, 转移积分在 anaconda3 程序上采用相同计算方法进行研究^[29].

2 结果与讨论

2.1 产物在溶液与固态下的光物理性质

目标化合物在不同状态下的光物理性质见图 1 和表 1. 通过对比系列吩噻嗪稠环衍生物在四氢呋喃稀溶液(10 μ mol/L)中的吸收和发射光谱, 可以发现其分子骨架的变化对目标分子光物理特性的影响. 如图 1(A)所示, 在五环稠合体系中, 两侧对称的 Z-2NAP 在稀溶液中的吸收(275 nm)与荧光发射(420~518 nm), 比两侧不对称的 E-2NAP 的吸收(285 nm)与荧光发射(580~590 nm)的峰位发生一定程度的蓝移, 这与计算所揭示的规律一致(见本文支持信息图 S36 和图 S37): Z-2NAP 同时具有更大的

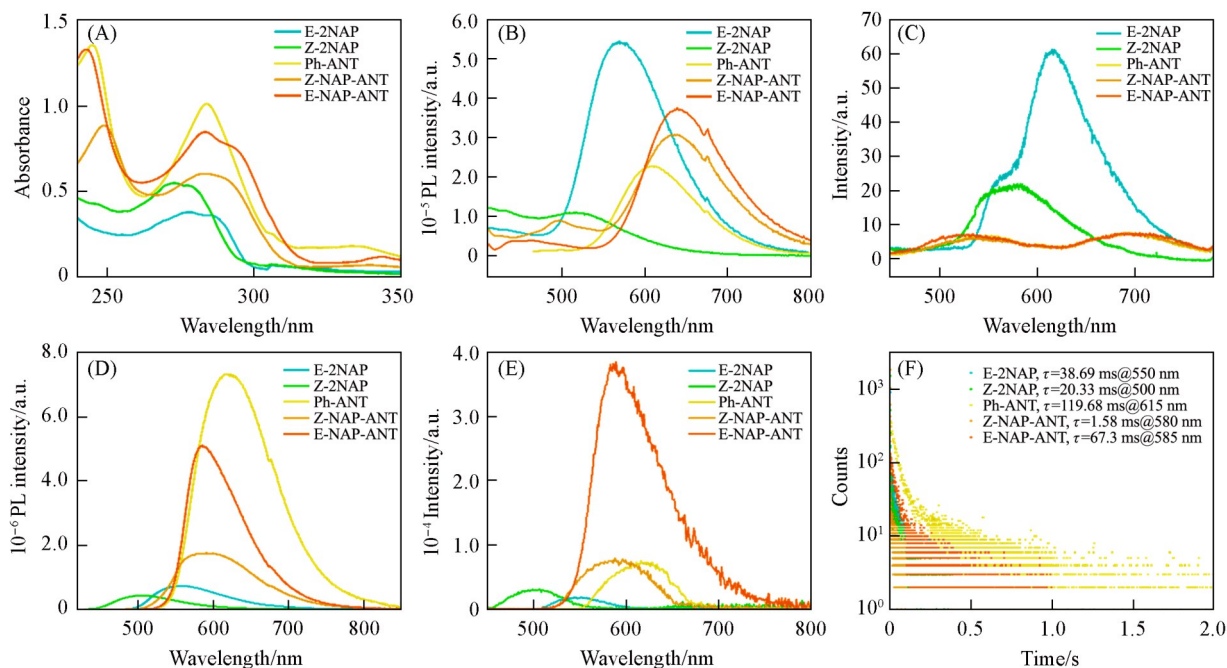


Fig. 1 UV - Vis absorption spectra (A), photoluminescence (PL) spectra at room temperature (B), and delayed luminescence spectra at 77 K of the phenothiazine fused ring derivatives in THF solution (10 μmol/L) (C), PL spectra (D), delayed luminescence spectra (E) and afterglow decays and corresponding afterglow lifetimes (F) of the phenothiazine fused ring derivatives as prepared powder at room temperature

Table 1 Photophysical properties of the target compounds under different states^a

Compound	$\lambda_{\text{Abs}}^b/\text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}}^b/\text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}}^c/\text{nm}$	$\lambda_{\text{afterglow}}^c/\text{nm}$	$\tau_{\text{afterglow}}^c/\text{ms}$	$\Phi_{\text{PL}}^c(\%)$
E-2NAP	285	580	550	560	38.69(550 nm)	3.06
Z-2NAP	275	518	505	510	20.33(510 nm)	3.18
Ph-ANT	285	610	615	615	7.06(557 nm), 119.68(615 nm)	9.50
E-NAP-ANT	295	635	590	590	1.58(590 nm)	2.99
Z-NAP-ANT	300	640	585	585	9.28(555 nm), 67.30(585 nm)	4.45

^a. λ_{Abs} represents the maximum absorption wavelength in the UV-Vis spectrum, λ_{PL} represents the maximum emission wavelength in the photoluminescence spectrum, $\lambda_{\text{afterglow}}$ represents the maximum emission wavelength in the delayed luminescence spectrum, $\tau_{\text{afterglow}}$ represents the afterglow lifetime and Φ_{PL} represents the photoluminescence quantum yield; ^b. 10 μmol/L tetrahydrofuran (THF) solution; ^c. as-prepared powder.

HOMO-LUMO 能隙 (E-2NAP: 3.783 eV, Z-2NAP: 4.255 eV) 和更高的 S_1 能级 (E-2NAP: 2.912 eV, Z-2NAP: 3.322 eV). 当分子骨架一侧含有蒽基时, Ph-ANT 在稀溶液中的吸收峰位于 285 nm 处, 荧光发射峰位于 610 nm 处. 进一步扩环到六环稠合体系中, 观察到 E-NAP-ANT 和 Z-NAP-ANT 的吸收峰 (295 nm, 300 nm) 和荧光发射峰 (635 nm, 640 nm) 均发生了红移 [图 1(B)], 这主要源于引入更大的稠环结构可有效延伸体系的共轭平面, 降低分子的光学能隙^[30], 该趋势亦与理论计算结果吻合 (图 S36 和图 S37).

在 77 K 下, 目标化合物分子的非辐射跃迁受到抑制, 其在四氢呋喃稀溶液 (10 μmol/L) 中均可观测到余辉发射. 具体而言, 在五环稠合体系中, E-2NAP 与 Z-2NAP 的余辉发射均较强, 且不对称结构的 E-2NAP 比对称结构的 Z-2NAP 表现出更强的余辉发射. 相比之下, 在分子骨架一端引入蒽基的五环稠合化合物 Ph-ANT 以及六环稠合化合物 E-NAP-ANT 与 Z-NAP-ANT 发射强度整体较弱 [图 1(C)].

随后, 进一步对 5 个目标化合物的固态样品进行了系统的光致发光光谱、延迟发光光谱及光致发光量子产率的测试. 由图 1(D) 可以看出, 在五环稠合体系中, E-2NAP 和 Z-2NAP 在室温下发射蓝绿色光, 最大发射峰分别位于 550 nm 和 505 nm; 而五环化合物 Ph-ANT 及六环稠合化合物 E-NAP-ANT 与 Z-NAP-ANT 均发射橙红色光, 最大发射波长分别为 615, 590 和 585 nm. 相较于在溶液中的光谱, 这些

化合物在固态下的荧光发射总体略有蓝移,这可能与分子的聚集结构相关。

关闭激发光源后,如图1(E)和(F)所示,五环稠合化合物E-NAP-ANT和Z-NAP-ANT的余辉最大发射波长分别位于590 nm和585 nm,对应余辉寿命分别为1.58 ms和67.3 ms. 五环稠合化合物Ph-ANT、E-2NAP和Z-2NAP的余辉最大发射波长则分别位于615, 550和510 nm,余辉寿命分别为119.68, 38.69和20.33 ms. 通过对比各化合物的量子产率发现,经并环数目调控得到的Ph-ANT在该系列吩噻嗪并环衍生物中具有最高的光致发光量子产率(9.50%). 综合来看,吩噻嗪类五环稠合衍生物表现出较好的余辉性能,且当分子呈不对称结构时,其余辉性能更优。

值得注意的是,含有蒽基的五环体系Ph-ANT和六环体系Z-NAP-ANT与E-NAP-ANT的延迟发射峰与荧光发射峰位置一致,表明两种发射来源于相同的激发态. 为深入探究其发光机制,进一步测试了上述化合物在不同温度下的余辉寿命. 如图2所示,随着温度从233 K升至293 K,Ph-ANT的余辉寿命逐渐延长,在293 K时达到119.68 ms,表现出显著的热活化特性. 结合其延迟发光光谱与荧光光谱的峰位重合现象,可以判断其发光主要源于热活化延迟荧光(TADF),即激子首先从激发单线态(S_1)经系间窜跃(ISC)过程转移至激发三线态(T_n),随后借助热能,通过反系间窜跃(RISC)过程重新返回 S_1 态,最终以辐射跃迁形式回到基态. 然而,当温度再继续升高时,Ph-ANT的余辉寿命呈现明显下降趋势. 这可能是由于随着温度进一步上升,由热振动损耗引起的非辐射跃迁过程逐渐占据主导,并与TADF的热增强效应形成竞争,最终导致表观余辉寿命缩短. E-NAP-ANT与Z-NAP-ANT的余辉寿命随温度变化趋势与Ph-ANT相似,但E-NAP-ANT的余辉寿命较短,且随温度变化幅度较小。

2.2 晶体结构分析

为深入探究分子构象与余辉性能之间的内在关联,对E-2NAP、Z-2NAP、Ph-ANT、E-NAP-ANT和Z-NAP-ANT的单晶结构进行了分析,包括分子构象、二聚体中的分子排列、整体分子堆积方式及关键二面角. 首先,以吩噻嗪母核为结构基元,定义其向内凹陷的一侧(包含两侧芳环)为“背”,向外凸起的一侧(包含两侧芳环)为“面”,所有外围边缘区域为“边”,如图3(A)所示. 单晶解析结果表明,这些分子主要通过边-面(Dimer I)、背-面(Dimer II)和面-面 π - π 堆叠(Dimer III) 3种模式形成二聚体[图3(B)和(C)]. 基于二聚体的排列方式,可进一步归纳出两种整体的堆积方式:交错式排列(Packing A)与短程 π - π 堆叠(Packing B). 在五环稠合体系中,E-2NAP和Z-2NAP的分子间距较大、相互作用较弱,分子采取交错式堆积(Packing A),其发光更倾向于单分子发射. 而Ph-ANT则采取短程 π - π 堆积模式(Packing B),分子间距较小(0.3398 nm). 在六环稠合体系中,E-NAP-ANT同样采取短程 π - π 堆积模式(Packing B),分子间距较小(0.3421 nm);而结构同为六环的Z-NAP-ANT分子间距较大、相互作用较弱,分子采取交错式堆积. 这一差异可能与分子的平面性有关,本文使用吩噻嗪母核两侧芳环所在平面之间的二面角(α)来评估平面性. 如图3所示,E-NAP-ANT中吩噻嗪母核两侧芳环的二面角(146.22°)大于Z-NAP-ANT(134.98°),因而平面性更好,更有利于紧密堆积. 上述堆积模式与其光物理性质相互印证. 例如,五环化合物E-2NAP在77 K稀溶液中表现出较强的余辉发射,表明其倾向于单分子发射;而在粉末态时,同为五环体系的Ph-ANT因其堆积有利于TADF的产生,从而表现出较长的余辉寿命和较高的光致发光量子产率. 六环化合物E-NAP-ANT虽同样呈现 π - π 堆积并出现TADF现象,但其余辉寿命较短。

鉴于Ph-ANT在上述体系中展现出最长的余辉寿命与显著的TADF特性,对其进行了更深入的结构与机理分析. 首先,聚焦于其短程 π - π 堆积,量化了相关结构参数. 如图4(A)和(B)所示,相邻分子芳

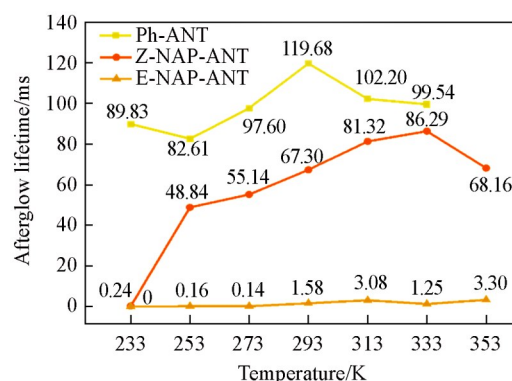


Fig. 2 Temperature-dependent afterglow lifetimes of Ph-ANT, E-NAP-ANT and Z-NAP-ANT as prepared powder

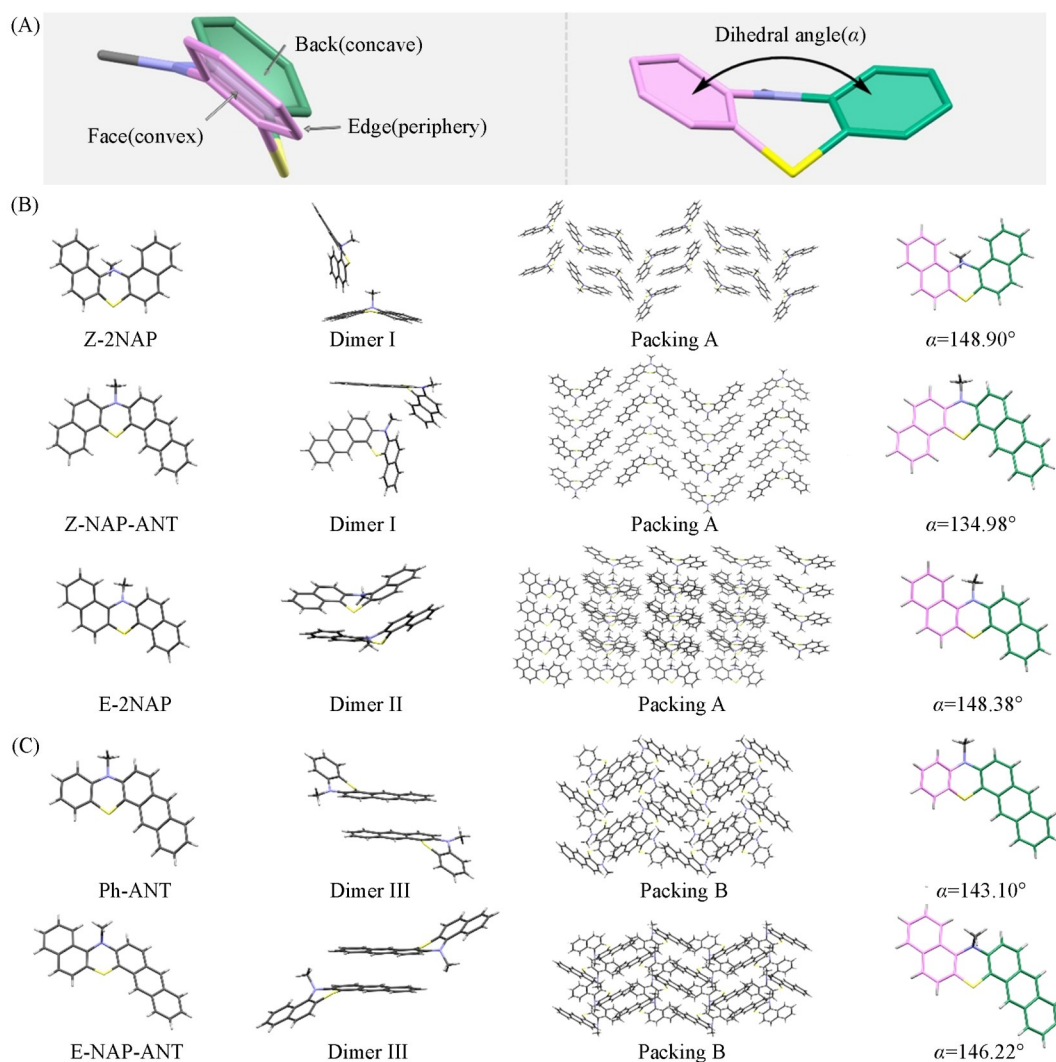


Fig. 3 Schematic illustration depicting the spatial orientations(back, face, and edge), and dihedral angle(α) of the phenothiazine core(A), molecular conformation, dimer formation, molecular packing diagrams, and dihedral angles in the single crystals of E-2NAP, Z-2NAP, Z-NAP-ANT(B), and Ph-ANT and E-NAP-ANT(C)

Staggered arrangement (Packing A) formed by edge-to-face (Dimer I) and back-to-face (Dimer II) dimers, and short-range π - π stacking pattern (Packing B) formed by face-to-face (Dimer III) dimers.

环平面之间的垂直间距为 0.3398 nm, 质心距离为 0.3636 nm, π - π 重叠面积达 45.70%。二聚体的滑移角(即面面距离与面到质心连线的夹角)为 69.15°, 高于 54.7° 的理论阈值^[31]。结合较大的 π - π 重叠面积及高度共面的排列, 可判定该体系形成典型的 H-聚集模式。为进一步量化相互作用强度, 计算了其转移积分, 结果为 133.05 meV [图 4(C)], 表明分子间存在较强的电子耦合。这种较强的 π - π 相互作用有助于增强分子刚性、抑制非辐射跃迁, 这可能是 Ph-ANT 具有较长余辉寿命的重要原因。

在此基础上, 为了从电子态层面阐明其 TADF 过程, 基于单晶结构计算了 Ph-ANT 的能级与耦合常数, 如图 4(D) 所示。计算结果显示, Ph-ANT 表现出较强的自旋轨道耦合(SOC)效应, 其耦合常数 $\xi(S_1, T_2)$ 为 0.605 cm⁻¹; 同时 S_1 与 T_2 之间的能隙(-0.010 eV) 较小。这两个因素的协同作用(即较大的 SOC 与较小的能隙差)共同促进了高效的系间窜越与反系间窜越过程, 为热激活延迟荧光提供了关键的机制保障。综上, Ph-ANT 优异的余辉性能可归因于以下两个层面的协同作用: 分子本征的高效系间窜越与反系间窜越过程保障了激子的有效利用, 分子间强 π - π 耦合有效抑制了非辐射跃迁, 共同促成了长寿命的延迟发光。

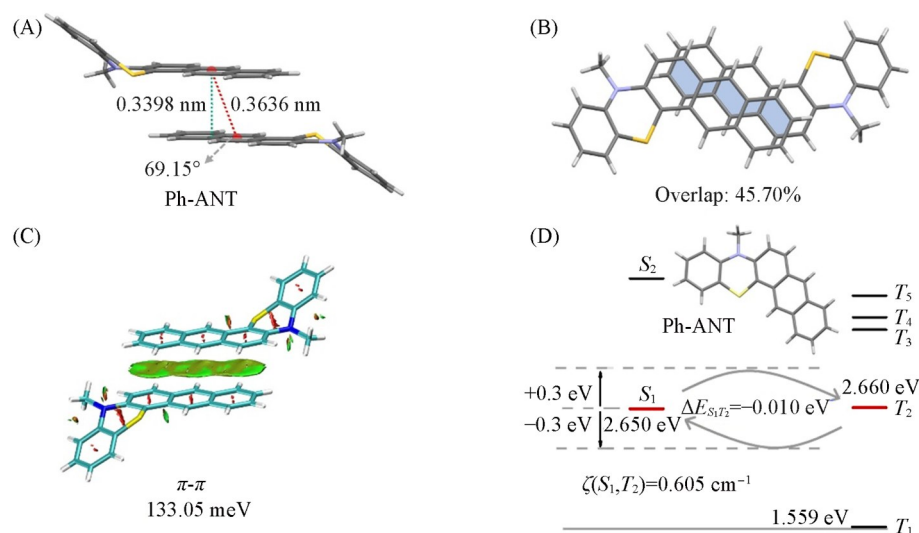


Fig. 4 Intermolecular interactions within the Ph-ANT dimer in the crystal(A), overlap area of the Ph-ANT dimer(B), transfer integral of the Ph-ANT dimer(C), and molecular energy level diagram of Ph-ANT and the corresponding spin-orbit coupling constants(theoretical calculations based on the molecular conformation in the single crystal)(D)

3 结 论

通过调节吩噻嗪骨架上的并环数量和稠合位点,精准调控了分子构象与分子堆积模式,进而实现了对材料室温余辉性能的有效调控.整体而言,五环稠合体系体现出比六环稠合体系更优的发光性能,其中,具有不对称结构的五环稠合衍生物E-2NAP在77 K溶液中表现出最强的余辉发射.五环稠合体系Ph-ANT的粉末态在233~293 K温度区间内表现出显著的热活化延迟荧光效应,其最大余辉寿命可达119.68 ms.本研究揭示了吩噻嗪稠环衍生物的分子构象及晶体堆积方式对室温余辉性能的影响,明确了该类材料的结构与性能之间的内在关系.该结果不仅为吩噻嗪类余辉材料的分子设计与性能优化提供了理论依据与实验参考,也为发展高效、稳定的新型有机室温余辉材料奠定了基础.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250388>.

参 考 文 献

- [1] Yang X., Waterhouse G. I. N., Lu S., Yu J., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52, 8005—8058
- [2] Zhao W., He Z., Tang B. Z., *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5, 869—885
- [3] Lei Y., Dai W., Guan J., Guo S., Ren F., Zhou Y., Shi J., Tong B., Cai Z., Zheng J., Dong Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 16054—16060
- [4] Fan Y., Li Q., Li Z., *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(11), 2930—2940
- [5] Yang Y., Li Q., Li Z., *Mater. Chem. Front.*, **2025**, 9, 744—753
- [6] Gu J., Li Z., Li Q., *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 475, 214872
- [7] Lower S. K., El-Sayed M. A., *Chem. Rev.*, **1966**, 66(2), 199—241
- [8] Sasikumar D., John A. T., Sunny J., Hariharan M., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 6122—6140
- [9] El-Sayed M. A., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2834—2838
- [10] Hirata S., *Adv. Opt. Mater.*, **2017**, 5(17), 1700116
- [11] Zhou L., Mu S., Ma L., Jiang P., He Z., Song J., Ma X., *ACS Mater. Lett.*, **2024**, 6(12), 5384—5391
- [12] Yao X., Li Y., Shi H., *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 4520
- [13] Guan Z., Tang Z., Zeng J., Zheng Y., Ding L., Chen D., Li H., Liu X., *Adv. Sci.*, **2024**, 11(32), 2402632
- [14] Liu P., Li Q., Li Z., *ChemistryEurope*, **2025**, 3(6), e202500145
- [15] Kong S., Wang H., Liao J., Xiao Y., Yu T., Huang W., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(49), 2412468
- [16] Li Q., Li Z., *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53(4), 962—973
- [17] Liao Q., Li Q., Li Z., *Adv. Mater.*, **2025**, 37(31), 2306617

- [18] 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
- [19] Gao Y., Lu J., Liao Q., Li S., Li Q., Li Z., *Natl Sci Rev.*, **2023**, *10*(11), nwad239
- [20] McDowell J. J. H., *Acta Cryst.*, **1976**, *32*, 5—10
- [21] Zhang M., Yuan X., Mu C., Li T., Liang Z., Zhang C., Li X., *ACS Energy Lett.*, **2025**, *10*(12), 6236—6243
- [22] Prabhu P. V., Darshan V., Divya I. S., Banerjee M., Varughese S., Anoop A., Unni K. N. N., Joseph J., *Chem. Sci.*, **2026**, *17*, 1002—1015
- [23] Gao M., Wu R., Zhang Y., Meng Y., Fang M., Yang J., Li Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(3), 2653—2663
- [24] Gao M., Tian, Y., Li, X., Gong Y., Fang M., Yang J., Li Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(5), e202214908
- [25] Ren J., Wang Y. S., Tian Y., Liu Z. J., Xiao X. H., Yang J., Fang M. M., Li Z., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, *60*(22), 12335—12340
- [26] Dong M. Y., Lv A. Q., Zou X., Gan N., Peng C. X., Ding M. Wang J., X., Zhou Z. X., Chen H., Ma H. L., Gu L., An Z. F., Huang W., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(18), 2310663
- [27] Wang H., Chen K., Fu S., Wang H., Yuan J., Hu X., Xu W., Mi B., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2024**, *40*(1), 2303047(王鹤然, 陈凯, 伏硕, 王皓暄, 袁加轩, 胡星奕, 许文娟, 密保秀. 物理化学学报, **2024**, *40*(1), 2303047)
- [28] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 16 Rev. C.01*, Wallingford, CT, **2019**
- [29] Lu T., Chen F., *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*(5), 580—592
- [30] Bai J., Dai G., Jin H., Ma J., Li Z., Guan Y., Chen M., Ma Z., Ma Z., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 16325—16332
- [31] Ma S., Du S., Pan G., Dai S., Xu B., Tian W., *Aggregate*, **2021**, *2*(4), e96

(Ed.: H, K, M)