

# 对甲基苯硫酚功能化的螺-9,9'-氧杂蒽芴的设计合成及其光电性质

赵祥华<sup>1\*</sup>, 王睿颖<sup>1</sup>, 李蕊蕊<sup>1</sup>, 李嘉欣<sup>1</sup>, 李玥<sup>1,3</sup>, 解令海<sup>2,3</sup>

- (1. 信阳师范大学 化学化工学院, 河南 信阳 464000;  
2. 南京邮电大学 信息材料与纳米技术研究院/有机电子与信息显示国家重点实验室, 江苏 南京 210023;  
3. 河南大学 河南省柔性电子产业技术研究院, 河南 郑州 450046)

**摘要:** 以氧化亚铜为催化剂, 采用对甲基苯硫酚对螺-9,9'-氧杂蒽芴(SFX)进行了功能化修饰, 成功地制备了新型螺环化合物2,7-双(4-甲基苯硫酚基)-螺-9,9'-氧杂蒽芴(DMePhS-SFX)。通过高分辨质谱、氢谱和碳谱对其分子结构进行了详细表征。热重分析曲线结果表明, DMePhS-SFX在失重5%时热分解温度高达375 °C。紫外吸收与荧光光谱结果表明, 该化合物在220~370 nm区域有着较强的吸收, 其最大发射峰波长为379 nm。通过低温磷光光谱测得该化合物的三线态能级为2.51 eV, 表明该化合物作为主体材料可用于制备红、绿色磷光器件。通过循环伏安法测得其最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)能级分别为-5.88 eV和-2.16 eV。

**关键词:** 螺-9,9'-氧杂蒽芴; 对甲基苯硫酚; 热稳定性; 前线分子轨道

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Design, synthesis and photoelectric properties of the p-methylthiophenol functionalized spiro-9,9'-oxanthrene fluorene

ZHAO Xianghua<sup>1\*</sup>, WANG Ruiying<sup>1</sup>, LI Ruirui<sup>1</sup>, LI Jiaxin<sup>1</sup>, LI Yue<sup>1,3</sup>, XIE Linghai<sup>2,3</sup>

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;  
2. National Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;  
3. College of Flexible Electronics (SoFE) and Henan Institute of Flexible Electronics (HIFE), Henan University, Zhengzhou 450046, China)

**Abstract:** A novel spiro compound 2,7-di(4-methylthiophenol)-spiro-9,9'-oxanthrene fluorene (DMePhS-SFX) was successfully prepared by functionalizing spiro-9,9'-oxanthrene fluorene (SFX) with p-methylthiophenol using cuprous oxide as a catalyst. The molecular structure was detailedly characterized by high resolution mass spectrometry, hydrogen spectroscopy and carbon spectroscopy. The data of thermogravimetric analysis showed that the thermal decomposition temperature of DMePhS-SFX was as high as 375 °C with 5% weight loss. The UV absorption and fluorescence spectra showed that the compound had intense absorption ranging from 220 to 370 nm, and the wavelength of its maximum emission peak was around 379 nm. The triplet energy level of the compound was 2.51 eV that was calculated from the first emission peak of phosphorescence luminescence at low temperature, which indicated that the compound could be used as host material to prepare red and green phosphorescent devices. The

收稿日期: 2024-07-10; 修回日期: 2024-11-10; \* 通信联系人, E-mail: 4773zxh@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(61405170)

作者简介: 赵祥华(1982—), 男, 安徽广德人, 副教授, 博士, 主要从事有机小分子发光材料设计合成及其器件性能研究。

引用格式: 赵祥华, 王睿颖, 李蕊蕊, 等. 对甲基苯硫酚功能化的螺-9,9'-氧杂蒽芴的设计合成及其光电性质[J]. 信阳师范大学学报(自然科学版), 2026, 39(1): 74-78.

ZHAO Xianghua, WANG Ruiying, LI Ruirui, et al. Design, synthesis and photoelectric properties of the p-methylthiophenol functionalized spiro-9,9'-oxanthrene fluorene[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2026, 39(1): 74-78.

highest occupied orbit (HOMO) and the lowest unoccupied orbit (LUMO) energy levels were  $-5.88$  eV and  $-2.16$  eV, respectively, which were obtained by cyclic voltammetry.

**Key words:** spiro[fluorene-9,9'-xanthene]; p-methylthiophenol; thermal stability; frontier molecular orbital

## 0 引言

螺环芳烃由于其在分子构造、有机太阳能电池、有机发光二极管等方面存在巨大的应用潜力而备受关注<sup>[1-2]</sup>。由两个芳烃构筑的 $\pi$ -共轭阻断的十字型结构、大体积空间位阻效应及刚性结构等众多优点,使其具备高发光效率、高热稳定性、稳定的无定形态以及良好的溶解性。自从黄维院士课题组利用傅克反应开发了一锅法设计合成螺-9,9'-氧杂蒽芬以来<sup>[3]</sup>,由于其合成方法简便快捷而备受青睐。此外,其还具有两个不同的构筑单元芬和氧杂蒽使其性质易于调控从而具有广阔的应用前景<sup>[4-9]</sup>。然而,螺-9,9'-氧杂蒽芬由于其非共轭而略微凹陷的氧杂蒽环使得其在 $200$  °C左右开始分解<sup>[4]</sup>。为了改善其热稳定性,可通过修饰官能团以增加分子量而达到提高热稳定性的目的。本课题组在设计合成9-芳基芬方面做了大量的工作<sup>[10-15]</sup>,例如将二苯胺、咪唑、吩噻嗪、二氧吩噻嗪以及苯磺酰基引入螺-9,9'-氧杂蒽芬中,使得材料的热稳定性得到了不同程度的改善<sup>[10-15]</sup>。

对甲基苯硫酚因苯环的刚性结构可使其具有良好的发光效率和热稳定性,将其引入螺-9,9'-氧杂蒽芬中有望改善材料的热稳定性。另外,对甲基苯硫酚因其甲基的存在而可有效改善材料的溶解性。本课题组以氧化亚铜为催化剂,通过对对甲基苯硫酚对螺-9,9'-氧杂蒽芬中芬的2,7-位进行功能化修饰,设计合成了2,7-双(4-甲基苯磺酰基)-螺-9,9'-氧杂蒽芬,并对其分子结构进行了质谱、氢谱和碳谱表征,利用紫外吸收光谱、荧光光谱、低温磷光光谱、热重、差热扫描仪及循环伏安法对其光电性质进行了全面表征,并详细探讨了其分子结构与光电性质之间的关系,为进一步优化分子结构、改善材料性质及推广其在发光器件方面的应用提供可靠的实验数据和有益参考。

## 1 实验部分

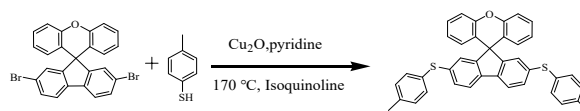
### 1.1 试剂及主要仪器

所用试剂均为分析纯或化学纯,在使用药品或化学试剂时,若无特殊说明,所有试剂均在未进一步提纯或精制的情况下直接使用。

JNM-ECZ600R/S3JNM-ECZ600R/S3型核磁共振谱仪(溶剂为 $\text{CDCl}_3$ ,内标为TMS)、Xevo G2-XS QToF Xevo G2-XS QToF超高效液相高分辨质谱联用仪、cintra-10紫外-可见分光光度计、Cary Eclipse型荧光分光光度计。

### 1.2 DMePhS-SFX的合成

2,7-二(4-甲基苯磺酰基)-螺-9,9'-氧杂蒽芬(DMePhS-SFX)的合成路线如下:



取2,7-二溴-螺-9,9'-氧杂蒽芬(2.45 g, 5 mmol)、对甲基苯硫酚(1.28 mL, 12 mmol)、异喹啉(1.55 g, 12 mmol)、氧化亚铜(0.86 g, 6 mmol)以及吡啶(7.0 mL)加入100 mL的三口烧瓶中,在氮气保护及避光条件下加热到 $170$  °C,搅拌反应24 h,然后冷却到室温并用 $12$  mmol/L的氢氧化钠水溶液(约50 mL)洗涤烧瓶里的混合溶液。二氯甲烷萃取数次,合并有机相,无水硫酸镁经干燥和减压过滤,随后浓缩有机相,以乙酸乙酯和石油醚混合溶液为洗涤剂,柱层析得白色固体,产率 $54.3\%$ 。

$^1\text{H NMR}$  ( $600$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.59 (d,  $J=6.6$  Hz, 2H), 7.15 (m, 12H), 7.04 (d,  $J=6$  Hz, 4H), 6.80 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 6.43 (d,  $J=6.6$  Hz, 2H), 2.30 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $150$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 155.64, 151.26, 137.53, 136.92, 131.64, 130.09, 129.56, 128.40, 127.83, 127.49, 124.17, 123.39, 120.61, 117.07, 21.24。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料合成及其热稳定性分析

螺环化合物DMePhS-SFX是由对甲基苯硫酚与2,7-二溴-螺-9,9'-氧杂蒽芬作为初始原料,以异喹啉和氧化亚铜为催化剂,在吡啶溶剂中加热到 $170$  °C及避光的条件下反应24 h,产率约为 $54.3\%$ 。其分子结构通过氢谱、碳谱和高分辨质谱进行了详细表征。另外,该化合物在二氯甲烷、四氢呋喃、三氯甲烷、乙酸乙酯以及丙酮等常规溶剂

中均表现出良好的溶解性。这表明该化合物可通过溶液加工法制备大尺寸发光器件。尽管 S 原子通过  $sp^3$  杂化将苯环和苄相连,但由于 S 原子拥有空的 d 轨道以及具有 2 对孤对电子,使得苯环和苄与 S 原子间存在  $d-\pi^*$  反键轨道,增强其共轭程度而降低其三线态能级。通过对螺-9,9'-氧杂蒽苄的功能化修饰,其材料失重 5% 的分解温度 ( $T_d$ ) 高达 375 °C,相比于 SFX 200 °C 左右的分解温度有显著提高(图 1)。并且因为是双边修饰,分子量显著增加,其热稳定性明显高于本课题组此前报道的 2 种化合物 SFXPz (259 °C) 和 PSSFX (220 °C)<sup>[11-12]</sup>,而略低于 SFXPzO<sub>2</sub> (394 °C)<sup>[15]</sup>。这主要是因为其结构相较于 SFXPzO<sub>2</sub>,因对甲基苯硫酚的扰动而略显柔性,从而降低了其热稳定性。

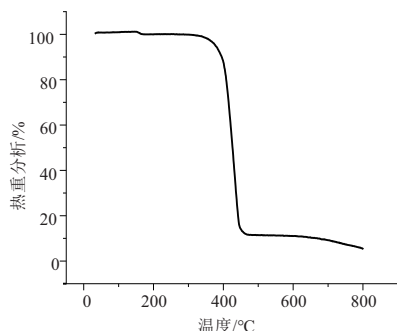


图 1 DMePhS-SFX 在氮气保护下的热重分析曲线

Fig. 1 Thermogravimetric analysis curve of DMePhS-SFX under nitrogen atmosphere

## 2.2 紫外吸收与荧光光谱性质

图 2 是螺环化合物 DMePhS-SFX 在二氯甲烷溶液中的紫外吸收与荧光光谱。

从图 2 中可以看出,化合物 DMePhS-SFX 在 230~370 nm 范围内主要有 3 个吸收峰,其吸收波长分别为 228、294、340 nm。其中,228 nm 处的吸收峰可能源于化合物中官能团苯硫酚间的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁;294 nm 处的吸收峰为氧杂蒽与苄间混合的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁;340 nm 处的吸收峰为对甲基苯硫酚苄间的  $n-\pi^*$  电子跃迁。在激发波长为 340 nm 时,其荧光光谱的发射峰为 379 nm,发射波长范围为 350~500 nm,其半峰宽仅为 55 nm。荧光光谱曲线结果表明,该化合物主要在蓝紫外区域发光。图 3 是螺环化合物 DMePhS-SFX 在 77 K 时,二氯甲烷中的低温磷光光谱图,其第一个磷光光谱的发射峰为 494 nm,同荧光光谱相比,发生了显著红移,以该峰位置计算得到其三线态能级为 2.51 eV。低于磷光客体材料三线态能级 2.70 eV,高于红光

和绿光客体的三线态能级 2.20 eV 和 2.40 eV。因而,该化合物可用于制备红绿色磷光器件。

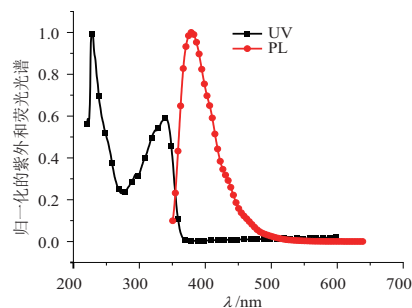


图 2 DMePhS-SFX 在二氯甲烷溶液中的紫外吸收和荧光光谱

Fig. 2 UV-vis and PL spectra of DMePhS-SFX in dichloromethane solution

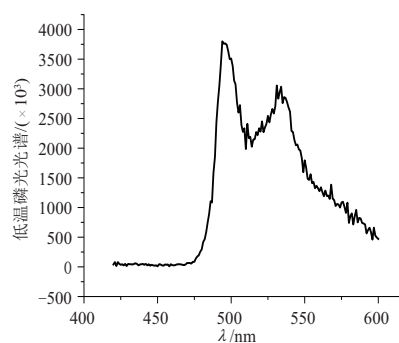


图 3 DMePhS-SFX 在二氯甲烷中温度为 77 K 时的低温磷光光谱

Fig. 3 Phosphorescent spectrum of DMePhS-SFX in dichloromethane solution at temperature of 77 K

## 2.3 密度泛函计算及其电化学性质

为了研究分子结构与其性能之间的关系,通过密度泛函(DFT)在 B3LYP/6-31G(d) 水平基组上对其进行了理论计算和分析。其详细信息如图 4 所示,其 HOMO 和 LUMO 均主要分布在 S 原子和苄上,HOMO 和 LUMO 有较大重叠,这表明可能存在分子内能量转移。其 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.22 eV 和 -1.07 eV,能带宽度由 HOMO-LUMO 的能级差计算可得为 4.15 eV。

为了研究化合物 DMePhS-SFX 的电化学性质,将六氟磷酸四丁基胺溶解到乙腈溶液中,配制浓度为 0.1 mol/L 的溶液,将其作为电解质溶液,并溶解少许二茂铁,以其为基准化合物,通过循环伏安法研究其电化学行为。通过 HOMO 和 LUMO 来计算其前线分子轨道能级,利用 HOMO-LUMO 间的能级差来计算其能带宽度 ( $E_g$ ),其具体计算公式如下:

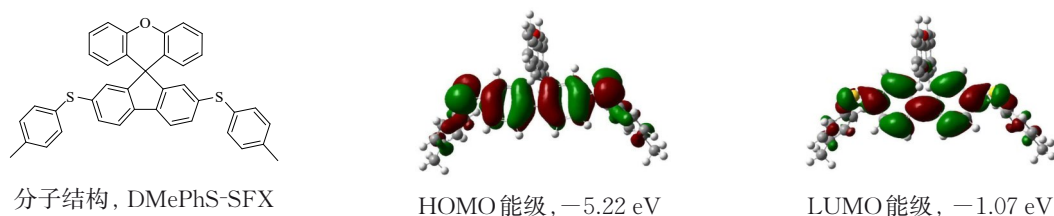


图4 DMePhS-SFX的HOMO和LUMO轨道能级及其分布

Fig. 4 HOMO and LUMO surfaces from DFT calculations of DMePhS-SFX

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}) - 4.8,$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}) - 4.8,$$

$$E_{\text{g}} = (-E_{\text{HOMO}}) - (-E_{\text{LUMO}}),$$

式中:  $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$  分别为HOMO和LUMO的能级,  $E_{\text{g}}$  为能带宽度;  $E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}$  的值实际测得为0.02 V。如图5所示, DMePhS-SFX的起始氧化电位和还原电位分别为1.103 V和-2.620 V, 代入公式计算可得DMePhS-SFX的HOMO和LUMO能级分别为-5.88 eV和-2.16 eV, 图5中DMePhS-SFX H和DMePhS-SFX O分别表示其还原曲线和氧化曲线, Fc表示二茂铁。通过HOMO与LUMO的能级差计算可得其能带宽度  $E_{\text{g}}$  为3.72 eV(表1)。

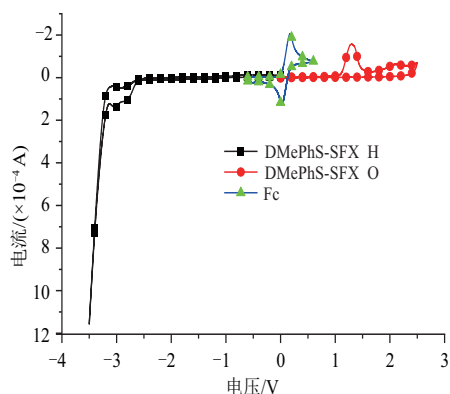


图5 DMePhS-SFX在乙腈溶液中的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammogram curves of DMePhS-SFX in acetonitrile solution

表1 DMePhS-SFX的电化学性质及其三线态能级

Tab. 1 Electrochemical properties and triplet energy levels of DMePhS-SFX eV				
化合物	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$E_{\text{g}}$	$T_1$
DMePhS-SFX	-5.88	-2.16	3.72	2.51

### 3 结论

利用对甲基苯硫酚与2,7-二溴-螺-9,9'-氧杂蒽芬反应, 设计合成了具有三维空间位阻效应的螺环化合物DMePhS-SFX, 其产率高达54.3%。对其分子结构 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR和高分辨质谱进行了表征。其热重分析结果表明, 通过对螺-9,9'-氧杂蒽芬的功能化修饰, 增加分子量可有效改善其热稳定性,  $T_{\text{d}}$ 温度高达375 $^{\circ}\text{C}$ 。紫外吸收光谱表明, 该化合物在紫外区(220~370 nm)具有较强的吸收; 荧光光谱研究结果表明该化合物具有良好的光学性能, 其最大发射波长为379 nm, 三线态能级为2.51 eV, 这表明该化合物作为主体材料可用于制备红绿色磷光器件。通过循环伏安法测得该化合物的HOMO和LUMO能级分别为-5.88 eV和-2.16 eV。DFT计算表明该化合物的HOMO和LUMO有着较大的重叠区域, 这表明该化合物存在分子内电荷转移。

上述研究结果表明, 利用该化合物有望通过溶液加工法制备红绿色磷光器件。

### 参考文献:

- [1] QU Yangkun, ZHENG Qi, FAN Jian, et al. Spiro compounds for organic light-emitting diodes [J]. Accounts of Materials Research, 2021, 2(12): 1261-1271.
- [2] BHANUCHANDRA M, YORIMITSU H, OSUKA A. Synthesis of spirocyclic diarylfluorenes by one-pot twofold SNAr reactions of diaryl sulfones with diarylmethanes [J]. Organic Letters, 2016, 18(3): 384-387.
- [3] XIE Linghai, LIU Feng, TANG Chao, et al. Unexpected one-pot method to synthesize spiro[fluorene-9,9'-xanthene] building blocks for blue-light-emitting materials [J]. Organic Letters, 2006, 8(13): 2787-2790.
- [4] ZHAO Jinxin, XIE Guohua, YIN Changlong, et al. Harmonizing triplet level and ambipolar characteristics of Wide-Gap phosphine oxide hosts toward highly efficient and low driving voltage blue and green PHOLEDs: An effective

- strategy based on spiro-systems[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(24): 5331-5339.
- [ 5 ] ARI D, YANG Yuejian, QUINTON C, et al. Spirobifluorene trimers: High triplet pure hydrocarbon hosts for highly efficient blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2024, 63(31): e202403066.
- [ 6 ] ZHAO Xianghua, DUAN Chunbo, MA Xiao, et al. The coordinated tuning optical, electrical and thermal properties of spiro-configured phenyl acridophosphine oxide and sulfide for host materials [J]. *Organic Electronics*, 2021, 95: 106193.
- [ 7 ] WEI Ying, LI Yang, LIN Dongqing, et al. Spiro-based diamond-type nanogrids (dgs) via two ways: 'A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>'/'A<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>' type gridization of vertical spiro-based fluorene synthons [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2021, 19(47): 10408-10416.
- [ 8 ] PORIEL C, RAULT-BERTHELOT J. Pure hydrocarbons: An efficient molecular design strategy for the next generation of host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(3): 379-390.
- [ 9 ] SUN M L, OU C J, REN B Y, et al. Recent advances in spiro [fluorene-9,9'-xanthene]-based hole transport materials for perovskite solar cells [J]. *General Chemistry*, 2019, 5: 190021.
- [10] 赵祥华, 黎小胜, 王莉敏, 等. 两种基于吡啶/芴的有机配体的设计、合成、表征及其光学性质 [J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2017, 30(2): 256-259.
- ZHAO Xianghua, LI Xiaosheng, WANG Limin, et al. Design, synthesis, characteristics and optical properties of two pyridine/fluorene based organic ligands [J]. *Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)*, 2017, 30(2): 256-259.
- [11] ZHAO Xianghua, WANG Limin, WANG Jingyuan, et al. A facile method to synthesis of phenylsulfonyl/spiro [fluorene-9,9'-xanthene] bipolar molecule: Molecular structure, optical and electrochemical properties [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(4): 476-483.
- [12] ZHAO Xianghua, WANG Limin, MA Xiao, et al. Design and synthesis of phenothiazine functionalized spiro[fluorene-9,9'-xanthene] for understanding structure-property relationships in photoelectrical properties [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(1): 45-51.
- [13] ZHAO Xianghua, WU Yukun, SHI Nannan, et al. Carbazole-encapped spiro [fluorene-9,9'-xanthene] with large steric hindrance as hole-transporting host for heavily-doped and high performance OLEDs [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2015, 33(8): 955-960.
- [14] ZHAO Xianghua, XU Yanan, WU Jiaxing, et al. Bulky diphenylamine functionalized spiro[fluorene-9,9'-xanthene] based solution-processible small molecule host in red PhOLEDs for investigating structure-property relationship [J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 168: 228-234.
- [15] ZOU Guodong, DUAN Chunbo, LU Saiwen, et al. Phenothiazine dioxide end-capped spiro[fluorene-9,9'-xanthene] as host for efficient blue TADF OLEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 243: 118595.

责任编辑:张钰王萍