评述

“振动诱导发光”(VIE): 二氢吩嗪类衍生物的双荧光发射机理

陈薇, 苏建华, 田禾*

结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室; 华东理工大学, 上海 200237

*通讯作者, E-mail: tianhe@ecust.edu.cn

收稿日期: 2015-12-14; 接受日期: 2016-01-05; 网络版发表日期: 2016-03-28

摘要 N,N' -二取代-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物一直以来被用作空穴传输材料, 我们发现这类化合物还具有独特的光物理学性质, 即双荧光发射、大的 Stokes 位移以及环境响应性荧光光谱性质等. 针对其特有的“马鞍形”结构, 本课题组通过极性、黏度及温度相关的稳态和超快分辨光谱以及飞秒超快光谱的研究, 以及反应势能面的计算模拟的验证, 提出了“振动诱导发光”(VIE)的共轭分子发光新机制. 利用这一机制, 通过调谐分子振动, 可以达到调节分子发光波长和强度的目的, 为今后设计新型共轭分子宽光谱的发光材料提供了一条全新的思路.

关键词 吩嗪, 振动诱导发光, 双荧光, Stokes 位移, 白光

1 引言

从火种的发明到电灯的使用, 从无机发光材料到有机发光材料, 人类一直在孜孜不倦地探索新型的光电功能材料. 有机光电材料密度小、价格低廉、结构易修饰, 且可以通过溶液法实现大面积器件的制备和柔性器件的制备^[1,2], 因此, 基于有机分子的光电功能材料一直是化学与材料科学研究的热点. 国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)更是指出, 该方面的研究是 21 世纪化学重要研究方向之一. 有机光电材料一般具有大 π 共轭体系, 从结构上大致可分为有机小分子材料和有机聚合物材料两类, 且被广泛应用于有机发光二极管^[3,4]、有机太阳能电池^[5,6]、

有机场效应晶体管^[7-9]、有机生物化学传感器^[10-12]、有机非线性光学材料^[13-15]、光致变色材料^[16-18]等, 具有广泛的市场前景.

有机光电材料与器件的发展离不开有机分子发光机制的研究, 它为开发新型发光材料提供了坚实的理论基础. 而在这其中, 有些特殊有机分子结构所体现出的反常光物理化学性质一直是机制研究中的热点: 分子内电荷转移(ICT)^[19]、光致电子转移(PET)^[20]、荧光共振能量转移(FRET)^[21]、激发态分子内质子转移(ESIPT)^[22]等发光机制的提出及证实, 不仅大大丰富了目前的光化学理论, 更为我们设计发光分子及预测分子发光提供了指导. 在有机分子所表现的反常光物理特性中, 大 Stokes 位移、双荧光发

引用格式: 陈薇, 苏建华, 田禾. “振动诱导发光”(VIE): 二氢吩嗪类衍生物的双荧光发射机理. 中国科学: 化学, 2016, 46: 325-332

Chen W, Su JH, Tian H. “Vibration induced emission” (VIE): N,N' -disubstituted-dihydrodibenzo[a,c]phenazines dual fluorescent mechanism. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 325-332, doi: 10.1360/N032015-00261

射等由于直接涉及分子的光学性能, 因此一直受到研究者的高度关注. 共轭分子受光激发后, 表现出很大的 Stokes 位移, 通常是由光物理或光化学作用导致的. 光物理作用中比较典型的例子就是 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁禁阻^[23], 造成 S_1 激发态的吸收非常微弱; 光化学作用的种类有很多, 例如: (1) 形成激基缔合物和激基复合物^[24-26], 它们一般都是由激发态分子和未激发分子组成的复合物, 包括分子内激基复合物; (2) 扭曲的分子内电荷转移等(twisted intramolecular charge transfer, TICT)^[27-31], 此时, 电子给体和电子受体部分相互垂直, 导致整个系统的去耦合; (3) 激发态分子内质子转移^[32-34]; 这一过程涉及分子激发态的互变异构; (4) 激发态分子的面内变形^[35]和面外弯曲振动^[36]. 目前, 由振动引起 Stokes 位移大幅增加的发光分子仍然十分稀少.

吩嗪又名夹二氮杂蒽, 吩嗪及其衍生物作为电子受体被广泛地应用于各类有机光电功能材料中^[37]. 缺电子的吩嗪经化学还原后可变成极富电子的二氢吩嗪. 已有报道将二氢吩嗪及其衍生物作为 p 型材料(空穴传输型材料)应用于电子器件中, 如有机电致发光二极管(OLED)^[38]、有机场晶体管等^[39]. 当前对于二氢吩嗪类化合物的进一步开发和研究很大程度上地受到了化合物本身性质和合成方法的限制, 事实上, 这类母体化合物易被氧化, 稳定性较差. 为了开发出空穴传输及发光性能更加优良的新材料, 我们合成了一系列 N,N' -二芳基-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物(如 DPAC 和 FIPAC, 图 1(a))^[40]. 在这一研究过程中我们意外地发现, 这些化合物的无色溶液居然发射出明显的红色荧光, 且荧光发射波长几乎不随溶剂极性变化而变化, Stokes 位移高达 11000 cm^{-1} , 这极大地引起了我们的研究兴趣. 与吩嗪类化合物的平面构型不同^[41,42], N,N' -二取代-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物结构呈马鞍形(V 型结构, 图 1(b)). 因此, 可以推测二氢二苯并吩嗪类化合物反常的光物理特性, 极有可能与其特有的马鞍形结构相关. 我们在进行深入研究后发现, 这类化合物异常的 Stokes 位移是由 V 型激发态分子振动导致平面化造成的. 为此, 我们提出了共轭分子新的发光机制, 即“振动诱导发光”(vibration induced emission, VIE)^[43]. 该机制有别于其他分子转动发光机制^[44-46], 它不仅意味着发射增强, 而且与分子内转动造成的非辐射失活无关, 它是分子本身固有的本征发光特性.

2 发光机理的研究

深入了解 N,N' -二取代-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物的发光机理以及激发态过程是一项非常具有挑战性的工作. 我们深入研究了 DPAC 和 FIPAC 分子在溶液中的发射光谱(图 2(c, d)), 发现其具有双荧光

图 1 (a) DMP、DMAC、DPAC 和 FIPAC 的分子结构; (b) DPAC 的马鞍形单晶结构^[40] (图片已授权转载, 版权所有, 2015, 美国化学学会)

图 2 (a) DMP、(b) DMAC、(c) DPAC 和(d) FIPAC 在甲苯中的吸收光谱(虚线), 以及在不同溶剂中的稳态荧光光谱(实线)^[40] (图片已授权转载, 版权所有, 2015, 美国化学学会) (网络版彩图)

发射的特性,即在 430 nm 左右出现了一个微弱的蓝色荧光发射,而在 600 nm 出现了一个较强的橙红色荧光发射,且激发波长均为 370 nm. 不同于红色荧光发射,蓝色荧光发射具有明显的溶剂化效应,即随着溶剂极性增加,荧光发射明显红移,我们推测蓝色荧光发射是“正常”的,源自于分子本身 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁产生的辐射,而与此同时,“非正常”的红色荧光发射几乎不随着溶剂极性而变化,这显然不符合 TICT 机理下溶剂影响的效应,因此指出存在其他的荧光机理.

Huber 等^[47]已经报道过一个具有较大 Stokes 位移的二氢吩嗪类化合物 DMP (图 1(a)), 其在甲苯溶液中最大吸收波长位于 343 nm 左右,最大发射波长却位于 470 nm 左右, Stokes 位移可达 8000 cm^{-1} . 他们提出, DMP 分子 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁对称性禁阻,从而导致了它具有较大 Stokes 位移. 其后, Schuster 等^[48]研究了 DMAC 的发光性质,发现其最大吸收波长位于 350 nm 左右,最大发射波长位于 600 nm 左右,并认为同样是由于 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁对称性禁阻, DMAC 在溶液中才具有如此反常的 Stokes 位移. 然而,依据这一理论, C_2 对称性被破坏的 FIPAC 分子不应具有 600 nm 左右的红光发射,这显然不符合我们的实验结果. 此外,对 DMAC 进行研究后发现,其荧光光谱会随着温度/黏度的改变发生变化,而对称性禁阻不会使分子的荧光光谱产生温度/黏度的依赖性. 由此可见, DMAC、DPAC 和 FIPAC 分子的荧光发射机理与 DMP 并不相同.

通过分析 DMAC 和 DPAC 的单晶结构(图 1(b)), 观察到它们的分子构型在晶体中呈现非平面的扭曲结构,类似于马鞍形. 于是,我们猜想在溶液中,它们的激发态分子结构极有可能顺着 N-N 轴振动,分子构型由弯曲型态运动到平面型态,由此充分拓展了 π 共轭体系,从而使能量达到了最低值,发射极大地红移,我们称其为振动诱导发光(VIE)^[43];而在固态时,分子振动受限,激发态分子仍是 V 型结构,因此,只表现出短波长蓝光发射,这一预测与实验结果相符. 另外, Yamaguchi 等^[49]报道了一系列 9-苯基蒽类化合物,他们通过分子刚性化的修饰使其分子平面化. 结果表明,与非刚性的苯基蒽相比,平面化的刚性苯基蒽发射发生极大红移,这表明平面化确实可以增大共轭体系,也从侧面证实了我们所猜想的激发态分子平面化的合理性. FIPAC 分子的荧光光谱存在温度/黏度依赖性,即随着温度的降低以及黏

度的增加,长波长(600 nm)发射逐渐减弱,短波长(450 nm)发射逐渐增强,这也从侧面初步验证了该吩嗪类化合物的发光机理确实与分子运动^[44]有关.

为了进一步验证 FIPAC 等化合物在激发态确实发生了分子运动,本课题组与周必泰教授^[40]合作,通过超快时间分辨光谱、飞秒超快光谱以及反应势能面的计算模拟,初步建立了三步动力学过程(图 3): N,N' -二取代-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物受光激发后,首先发生分子内电荷转移(初始激发态, R^*),随后发生极性稳定和分子骨架平面化转变为最低激发态(P^*),扩展了二苯并[a,c]吩嗪结构的 π -离域面;在平面化的过程中,要克服由 N,N' -二芳基带来的空间位阻,从而在势能面上形成了一个局部能量最低态,即中间态(I^*). 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算表明, FIPAC 分子受光垂直激发后发生分子内电荷转移,此时分子顺着 N-N 轴的弯曲角度为 136° (R^* 激发态),然后随着内转换以及溶剂弛豫振动到 133° (I^* 激发态),最终振动到热力学有利的平面化结构,弯曲角度为 160° (P^* 激发态). 值得注意的是,红色荧光发射对应的 P^* 激发态能级最低,但是它的分子构型并非完全平面^[50,51],仍然具有一定的弯曲程度. 综上所述,通过振动引起的激发态分子构型转换,借由初始电荷转移态、中间态和最终平面化态 3 种发光状态的结合, N,N' -二取代-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物产生了令人感兴趣的异常的光谱现象. 目前,“振动诱导发光”的新机制正在被更加深入地研究探讨.

虽然由几何构型平面化导致激发态分子构型发生转变的例子有很多,但是大多数都集中在芳香环

图 3 N,N' -二取代-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物发光机理图^[40](图片已授权转载, 版权所有, 2015, 美国化学学会)

围绕着 C-C (C-N)单键旋转^[52-55], 并使其激发态的几何构型从扭曲运动到平面, 如联苯或联芳香化合物^[56]. 而目前涉及稠环芳香分子通过面外弯曲振动, 激发态的分子构型从弯曲运动到平面的例子仍然十分罕见^[57,58]. 关键的是, *N,N'*-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩嗪类化合物在弯曲的这一过程中还涉及电子共轭的变化, 导致较大的 Stokes 位移和双荧光发射的特殊光物理性质, 且这一本征特性还能够对环境进行响应, 因此, 无论是对于光学材料的基础研究, 还是这类材料的应用, 振动诱导发光机制都有可能开拓出现的研究领域.

3 应用实例

3.1 单分子白光材料

近年来, 由于单分子白光材料在有机电致白光材料方面的潜在应用, 其一直是领域内的研究热点^[59-63]. 相较于复合白光材料, 单分子白光材料组分单一、易于合成、提纯方便, 一般较为稳定; 此外, 它还具有良好的色彩重复性, 器件制造工艺简单, 易于工业化生产. 这些优势大大提高了其商业应用价值. 但是, 目前高色纯度的单分子白光材料还十分缺少, 因此, 发现并开发出新的单分子白光材料具有重要的意义. 由白光色度学特性可知, 可以利用红绿蓝三色光合理叠加获得白光, 或者利用互补的两种颜色光混合成白光, 即蓝光和红光或红光和蓝绿色. 因此, 具有双发射(蓝光和红光)的 *N,N'*-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩嗪类化合物就极有可能成为新的单分子白光材料.

为了通过分子内能量转移调节获得白光^[64-66], 本课题组^[43]用非共轭六元环将 DPAC 和蓝色荧光团连接得到 **M1** 和 **M2** (图4), 实验测得它们都具有明显的双荧光发射特性. 由于 ICT 效应, 它们的蓝光发射光谱具有明显的溶剂化效应, 即随着溶剂极性的增加发射光谱红移, 但是其吸收光谱却几乎不变, 因此它们的分子内能量转移效率随着极性的增加慢慢降低, 导致其蓝光发射增强, 红光发射减弱, 从而实现了蓝光和红光发射比例的调控.

如图5所示, **M1** 随着溶剂极性的增加(环己烷到 *N,N*-二甲基甲酰胺), 荧光由橙色调控为浅黄色, 且在乙腈中得到一个接近白色的荧光(CIE 0.34, 0.36).

图4 **M1** 和 **M2** 的分子结构^[43]

图5 (a) **M1** 在不同溶剂中的荧光光谱(激发波长: 325 nm, 左上)、荧光照片(紫外灯波长: 365 nm, 左下)以及所发荧光对应的色度坐标(右)(浓度: 10^{-5} mol/L); (b) **M1** 在不同含水量的四氢呋喃溶液中的荧光光谱(激发波长: 335 nm, 左上)、荧光照片(紫外灯波长: 365 nm, 左下)以及所发荧光对应的色度坐标(右)(浓度: 10^{-5} mol/L)^[43] (图片已授权转载, 版权所有, 2015, 英国皇家化学学会)(网络版彩图)

此外, 基于“振动诱导发光”的新机制, 还可以通过改变外界条件或者分子振动受限程度来调控两个化合

物的双荧光, 从而获得白光. 例如, 本课题组^[43]尝试在良性溶剂(四氢呋喃)中加入不良溶剂(水), 通过限制分子振动来调节 **M1** 和 **M2** 分子的发光. 结果表明, 随着水含量的增加, **M1** 溶液的荧光由橙色(水/四氢呋喃, 0%, v/v)调控为蓝色(水/四氢呋喃, 99%, v/v), 且在含水量为 90% 时得到一个接近白色的荧光(CIE 0.28, 0.27). 但 **M1** 和 **M2** 的近似白光都是在溶液状态中获得的, 这限制了它们在固体器件的潜在应用. 因此, 在下一步的研究工作中, 我们将尝试获得基于 *N,N'*-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩噻类化合物的白光凝胶.

3.2 环境响应传感器

在科学研究和工业应用中, 黏度以及温度等都是需要被检测与控制的重要物理参数^[67~70]. 基于 *N,N'*-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩噻类化合物振动诱导发光的机理, 其必然会对影响分子振动的外界环境产生荧光响应, 如黏度、温度和压力等. 如图 6 所示, 本课题组^[40]将 FIPAC 溶解在具有高黏度的正丁醇溶液(2.948 cP/293 K)中, 随着温度由 233 K 不断降低, 溶液的黏度不断增加, 导致 FIPAC 的红光发射不断减弱, 蓝光发射不断增强. 当温度降低到 133 K 时, 溶液的红光发射已经完全消失, 溶液的荧光由红色变为深蓝, 这就为它在环境传感器中的应用提供了理论基础.

进一步, 将 FIPAC 的 2-甲基四氢呋喃溶液制成了低温温度计^[71], 检测范围可从 138 K 升高至 343 K, 且在低温环境下灵敏性极高(图 7). 138 K 时, 敏感度可达 19.4 %/K. 随着温度的降低, FIPAC 激发态的分子振动受限, 抑制了其分子构型的转换. 因此, 该分子的红光发射减弱, 蓝光发射增强, 最终使该分子溶

图 6 FIPAC 在正丁醇溶液中的温度/黏度依赖图^[40] (图片已授权转载, 版权所有, 2015, 美国化学学会) (网络版彩图)

图 7 FIPAC 体系在不同温度下的荧光图片^[71] (图片已授权转载, 版权所有, 2015, 英国皇家化学学会) (网络版彩图)

液的荧光由洋红色转变为蓝色. 此外, 还可以利用类似的原理将吩噻类化合物设计到荧光探针中, 检测水质中的重金属离子. 目前, 此类研究工作正在进行中.

3.3 空穴传输材料

1987 年, 柯达公司的邓青云等^[72]采用多层膜结构, 首次得到了高量子效率、高发光效率、高亮度和低驱动电压的 OLED, 开辟了新的领域. 有机电致发光材料体积小、重量轻、材料种类丰富、易成膜、发光驱动电压低, 比无机材料更易实现彩色显示^[73], OLED 器件一般包含电极材料、空穴传输材料、电子传输材料和发光层, 其中空穴传输材料能够提高空穴在器件中的传输速率, 有效地降低阳极和有机发光层的能级差, 并提高 OLED 器件的热稳定性, 因此一直以来备受研究者关注. 空穴传输材料要求化合物具有很高的空穴迁移率, 因此, 这类材料一般都包含大量供电子基团(二苯胺、咔唑), 具有极强的给电子能力, 表现出很好的正电性^[74,75]. 而 *N,N'*-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩噻及其衍生物极富电子, 且具有良好的氧化还原性能, 因此, 我们合成了一系列新型的二氢二苯并吩噻类化合物, 并将其应用于空穴传输材料^[76]. 结果表明, 这些化合物的 HOMO 轨道能级在 4.83~5.08 eV 之间, 都能够与阳极材料(铟锡氧化物/ITO)和发光层材料的 HOMO 能级良好地匹配. 此外, 基于 **b** 化合物(图 8)的电子器件表现出最高的发光亮度(17437 cd/m²), 并具有很高的电流效率(2.25 cd/A)和密度(>500 mA/cm²). 因此, 二氢二苯并吩噻类化合物在空穴传输材料方面具有极大的应用前景.

图8 化合物b的分子结构^[76]

4 结论与展望

我们研究了一系列“马鞍形”构型吩嗪类化合物, 它们表现出双荧光发射、较大 Stokes 位移以及环境响应性荧光等特殊的光物理性质. 经过对相应化合物的稳态光谱对极性、黏度和温度的响应和超快时间分辨光谱的研究, 提出了共轭分子发光的新机制, 即“振动诱导发光”(VIE), 这为今后共轭分子发光的研究提供了一条全新的思路, 依据这一新机制设计合

成的新型发光材料正在被深入地研究. *N,N'*-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩嗪类化合物独特的光物理特性, 使得它在多种有机功能材料中都具有很大的应用前景. 除了已报道的其在单分子发光材料、环境响应传感器及有机发光二极管的应用外, 还可以通过分子修饰等方法将其应用在生物医用、新能源及信息等材料上. 例如, 可以拓展马鞍形吩嗪类化合物的共轭体系, 使得它们的激发波长和红光发射红移, 并引入水溶性基团, 提高这类化合物的水溶性, 从而将其应用在生物传感器或生物成像上; 再如, 可以将二氢二苯并吩嗪类化合物和分子机器相结合, 利用其振动诱导发光的机制, 通过分子自组装影响分子运动, 改变其发光特性. 此外, 由于二氢二苯并吩嗪极富电子, 将其作为优良的电子供体应用于染料敏化太阳能电池中. 总之, 马鞍形吩嗪类化合物独有的发光特性及发光机制, 必将为今后新型有机光电材料的探索和开发注入新的血液.

致谢 本研究得到香港科技大学唐本忠院士、台湾大学周必泰教授及其研究组、中国科学院化学研究所付红兵研究员及其研究组、我们实验室的毕业生张志云博士和黄伟博士等的帮助, 特此致谢.

参考文献

- Tao Y, Yang C, Qin J. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2943–2970
- Chaskar A, Chen HF, Wong KT. *Adv Mater*, 2011, 23: 3876–3895
- Zhang S, Yao L, Peng Q, Li W, Pan Y, Xiao R, Gao Y, Gu C, Wang ZM, Lu P, Li F, Su SJ, Yang B, Ma YG. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1755–1762
- Ding L, Dong SC, Jiang ZQ, Chen H, Liao LS. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 645–650
- Xue Y, Baek JM, Chen H, Qu J, Dai L. *Nanoscale*, 2015, 7: 7078–7083
- So S, Hwang I, Schmuki P. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 849–854
- Choi D, Chu PH, McBride M, Reichmanis E. *Chem Mater*, 2015, 27: 4167–4168
- Couto R, Chambon S, Aymonier C, Mignard E, Pavageau B, Erriguible A, Marre S. *Chem Commun*, 2015, 51: 1008–1011
- Yang TF, Huang SH, Chiu YP, Chen BH, Shih YW, Chang YC, Yao JY, Lee YJ, Kuo MY. *Chem Commun*, 2015, 51: 13772–13775
- Zhu L, Xu J, Sun Z, Fu B, Qin C, Zeng L, Hu X. *Chem Commun*, 2015, 51: 1154–1156
- Hou JT, Yang J, Li K, Yu KK, Yu XQ. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 214: 92–100
- Li D, Feng Y, Lin J, Chen M, Wang S, Wang X, Wang X, Sheng HT, Shao ZL, Zhu MZ, Meng XM. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 222: 483–491
- Fan Y, Ding D, Zhao D. *Chem Commun*, 2015, 51: 3446–3449
- Sui B, Yue X, Kim B, Belfield KD. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 17565–17568
- Bekere L, Lokshin V, Sigalov M, Gvishi R, Zhao P, Hagan DJ, Van Stryland EW, Khodorkovsky V. *New J Chem*, 2016, 40: 1143–1148
- Hirshberg Y. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 2304–2312
- Dfáz SA, Gillanders F, Jares-Erijman EA, Jovin TM. *Nat Commun*, 2015, 6: 6036
- Park J, Feng D, Yuan S, Zhou HC. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 430–435
- Lippert E, Lüder W, Moll F, Nägele W, Boos H, Prigge H, Seibold I. *Angew Chem Int Ed*, 1961, 73: 695–706
- Ward MD. *Chem Soc Rev*, 1997, 26: 365–375
- Sapsford KE, Berti L, Medintz IL. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4562–4589

- 22 Acuna AU, Costela A, Munoz JM. *J Phys Chem*, 1986, 90: 2807–2808
- 23 Guesten H, Schuster P, Seitz W. *J Phys Chem*, 1978, 82: 459–463
- 24 Bokobza L, Phan-Van-Cang C, Monnerie L, Vandendriessche J, De Schryver FC. *Polymer*, 1989, 30: 45–50
- 25 Karpiuk J, Karolak E, Nowacki J. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 8804–8809
- 26 Park SK, Cho I, Gierschner J, Kim JH, Kim JH, Kwon JE, Kwon OK, Whang DR, Park JH, An BK, Park SY. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 203–207
- 27 Rotkiewicz K, Grellmann KH, Grabowski ZR. *Chem Phys Lett*, 1973, 19: 315–318
- 28 Siemiarz A, Grabowski ZR, Króczyński A, Asher M, Ottolenghi M. *Chem Phys Lett*, 1977, 51: 315–320
- 29 Rettig W. *Angew Chem Int Ed*, 1986, 25: 971–988
- 30 Oesch D, Luedtke NW. *Chem Commun*, 2015, 51: 12641–12644
- 31 Reja SI, Khan IA, Bhalla V, Kumar M. *Chem Commun*, 2016, 52: 1182–1185
- 32 Sengupta PK, Kasha M. *Chem Phys Lett*, 1979, 68: 382–385
- 33 Yi PG, Liang YH, Cao CZ. *Chem Phys*, 2005, 315: 297–302
- 34 Mutai T, Tomoda H, Ohkawa T, Yabe Y, Araki K. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9522–9524
- 35 Bonacic-Koutecky V, Schoeffel K, Michl J. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 6140–6146
- 36 Shukla D, Wan P. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 2990–2991
- 37 Okamoto T, Terada E, Kozaki M, Uchida M, Kikukawa S, Okada K. *Org Lett*, 2003, 5: 373–376
- 38 Bunz UHF. *Accounts Chem Res*, 2015, 48: 1676–1686
- 39 Miao Q, Nguyen TQ, Someya T, Blanchet GB, Nuckolls C. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 10284–10287
- 40 Zhang Z, Wu YS, Tang KC, Chen CL, Ho JW, Su J, Tian H, Chou PT. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8509–8520
- 41 Biegger P, Stolz S, Intorp SN, Zhang Y, Engelhart JU, Rominger F, Hardcastle KI, Lemmer U, Qian XH, Hamburger M, Bunz UHF. *J Org Chem*, 2015, 80: 582–589
- 42 Mastalerz M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 45–47
- 43 Huang W, Sun L, Zheng Z, Su J, Tian H. *Chem Commun*, 2015, 51: 4462–4464
- 44 Chen J, Law CCW, Lam JWY, Dong Y, Lo SMF, Williams ID, Zhu DB, Tang BZ. *Chem Mater*, 2003, 15: 1535–1546
- 45 Mei J, Hong Y, Lam JWY, Qin A, Tang Y, Tang BZ. *Adv Mater*, 2014, 26: 5429–5479
- 46 Bu F, Duan RH, Xie YJ, Yi YP, Peng Q, Hu RG, Qin AJ, Zhao ZJ, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14492–14497
- 47 Morris JV, Brühlmann U, Serafimov O, Huber JR. *Ber Bunsen Phys Chem*, 1974, 78: 1348–1353
- 48 Schuster GB, Schmidt SP, Dixon BG. *J Phys Chem*, 1980, 84: 1841–1843
- 49 Iwahara H, Kushida T, Yamaguchi S. *Chem Commun*, 2016, 52: 1124–1127
- 50 Würthner F, Chen Z, Dehm V, Stepanenko V. *Chem Commun*, 2006: 1188–1190
- 51 Zhang X, Chen Z, Würthner F. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 4886–4887
- 52 Valat P, Wintgens V, Kossanyi J, Biczok L, Demeter A, Berces T. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 946–953
- 53 Inoue Y, Jiang P, Tsukada E, Wada T, Shimizu H, Tai A, Ishikawa M. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6942–6949
- 54 Chen Y, Zhao J, Guo H, Xie L. *J Org Chem*, 2012, 77: 2192–2206
- 55 Frieze DH, Mikhaylov A, Krzeszewski M, Poronik YM, Rebane A, Ruud K, Gryko DT. *Chem Eur J*, 2015, 21: 18364–18374
- 56 Baumgarten M, Gherghel L, Friedrich J, Jurczok M, Rettig W. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 1130–1140
- 57 Yuan C, Saito S, Camacho C, Irle S, Hisaki I, Yamaguchi S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8842–8845
- 58 Yuan C, Saito S, Camacho C, Kowalczyk T, Irle S, Yamaguchi S. *Chem Eur J*, 2014, 20: 2193–2200
- 59 Coppo P, Duati M, Kozhevnikov VN, Hofstraat JW, De Cola L. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1806–1810
- 60 Mazzeo M, Vitale V, Della Sala F, Anni M, Barbarella G, Favaretto L, Sotgiu G, Cingolani R, Gigli G. *Adv Mater*, 2005, 17: 34–39
- 61 Yang Y, Lowry M, Schowalter CM, Fakayode SO, Escobedo JO, Xu X, Zhang H, Jensen TJ, Fronczek FR, Warner IM, Strongin RM. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14081–14092
- 62 Liu J, Cheng Y, Xie Z, Geng Y, Wang L, Jing X, Wang F. *Adv Mater*, 2008, 20: 1357–1362
- 63 He G, Guo D, He C, Zhang X, Zhao X, Duan C. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6132–6135
- 64 Zhang X, Rehm S, Safont-Sempere MM, Würthner F. *Nat Chem*, 2009, 1: 623–629
- 65 Sanju KS, Neelakandan PP, Ramaiah D. *Chem Commun*, 2011, 47: 1288–1290
- 66 Park S, Kwon JE, Kim SH, Seo J, Chung K, Park SY, Jang DJ, Medina BM, Gierschner J, Park SY. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14043–14049

- 67 Kubo H, Aizawa H, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T. *J Cryst Growth*, 2005, 275: e1767–e1771
68 Aizawa H, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T, Ishizawa H, Toba E. *Sensor Actuat A-Phys*, 2006, 126: 78–82
69 Milich K, Akers W, Haidekker MA. *Sensor Lett*, 2005, 3: 237–243
70 Dragan A, Graham A, Geddes C. *J Fluoresc*, 2014, 24: 397–402
71 Chen JW, Wu YS, Wang XD, Yu ZY, Tian H, Yao JN, Fu HB. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 27658–27664
72 Tang CW, VanSlyke SA. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
73 Wong WY, Ho CL. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4457–4482
74 Liaptsis G, Meerholz K. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 359–365
75 Curiel D, Mas-Montoya M, Chang CH, Chen PY, Tai CW, Tarraga A. *J Mater Chem C*. 2013, 1: 3421–3429
76 Zheng Z, Dong Q, Gou L, Su JH, Huang J. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9858–9865

“Vibration induced emission” (VIE): *N,N'*-disubstituted-dihydrodibenzo[*a,c*]phenazines dual fluorescent mechanism

Wei Chen, Jianhua Su, He Tian*

Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals; East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China

*Corresponding author (email: tianhe@ecust.edu.cn)

Abstract: In serendipity, *N,N'*-disubstituted-dihydrodibenzo[*a,c*]phenazines was discovered to exhibit intriguing photophysical properties including dual fluorescence, large Stokes shift and responsiveness to ambient conditions (polarity, viscosity, etc.), which inspired us to take in-depth research into it. Upon investigations on temperature dependent steady-state spectroscopy, nanosecond time-resolved spectroscopy, femtosecond dynamics and computational simulation of the reaction energy surfaces, we verified that the red emission and its extremely large Stokes shift originate from the bending to planarity motion of benzo[*a,c*]phenazines moiety and coined this novel mechanism as “vibration induced emission” (VIE). Hence, these phenazines are capable of developing single molecular color tunable materials by affecting the vibration of the molecules, which provides a new paradigm *en route* to developing versatile materials for photoelectric devices and panel displays.

Keywords: phenazines, vibration induced emission, dual fluorescence, Stokes shift, white emission

doi: 10.1360/N032015-00261