

文章编号: 1000-7032(2021)09-1386-10

基于热活化延迟荧光双发射的 有机电子给体-受体型材料研究进展

曹云锋, 李旭萍, 卢建军*

(太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 基于热活化延迟荧光的双发射有机材料, 由于具有两种颜色的发光波长, 且至少有一种发射的衰减寿命在微秒级以上, 因此在白色有机发光二极管、多功能探针与传感、高质量生物成像、防伪等领域具有很大的应用前景。为了合理地设计基于热活化延迟荧光的双发射有机电子给体-受体型材料, 最为关键的是研究分子结构与光物理性质之间的构效关系。本文将基于热活化延迟荧光的双发射有机电子给体-受体型分子, 根据其发光属性分为三类: 热活化延迟荧光-荧光双发射、热活化延迟荧光-磷光双发射和双热活化延迟荧光发射, 进一步对其分子设计原则、发光机制和最新进展做出了简要综述, 并展望了其发展前景。

关键词: 热活化延迟荧光; 双发射; 分子设计; 发光机制

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210181

Research Progress of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with Dual-emission Based on Donor-acceptor System

CAO Yun-feng, LI Xu-ping, LU Jian-jun*

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: lujianjuntz@tyut.edu.cn

Abstract: The organic thermally activated delayed fluorescence materials with dual-emission characteristics have possessed great application in fields of white organic light emitting diodes, multifunction probes and sensors, high quality bioimaging, anti-counterfeiting and so on, owing to their different wavelengths and at least one long lifetime more than microseconds. Moreover, it is critical to study the structure-property relationships for designing thermally activated delayed fluorescence molecules with dual-emission based on donor-acceptor system. In this paper, the thermally activated delayed fluorescence materials with dual-emission based on donor-acceptor system are divided into three categories according to their luminescent properties: thermally activated delayed fluorescence-fluorescence dual emission, thermally activated delayed fluorescence-phosphorescent dual emission and dual thermally activated delayed fluorescence emission. The molecular design principle, luminescence mechanism and the progress are reviewed, noting the remaining challenges and directions for future work.

Key words: thermally activated delayed fluorescence; dual emission; molecular design; luminescence mechanism

收稿日期: 2021-05-08; 修订日期: 2021-06-06

基金项目: 山西省科技厅重大专项计划项目(MJH2016-04)资助

Supported by Major Projects of Science and Technology Department of Shanxi Province(MJH2016-04)

1 引言

当用紫外-可见光照射处于基态的分子时,分子的价电子从基态跃迁到激发态,而高能态的激子从激发态辐射到基态失活的过程中存在不同的自旋多重态。从最低激发单重态(S_1)辐射的光子称为荧光^[1],其发光寿命 $\leq 10^{-8}$ s;从最低激发三重态(T_1)辐射的光子称为磷光^[2],其发光寿命一般大于荧光,且通常情况下磷光寿命在 10^{-6} s以上。当分子的单重态和三重态之间的能级差(Singlet-triplet energy splitting, ΔE_{ST})较小时,在外界热作用下,三重态激子通过反向系间窜越(Reversed intersystem crossing, RISC)过程转变为单重态激子,进而辐射到基态的光子,称为热活化延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)^[3]。TADF材料由于可以实现100%的内量子效率,且具有较长的发射寿命,在有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)^[4-5]、荧光探针^[6]、生物成像^[7-8]、三线态敏化^[9]、光催化剂^[10]等领域得到了广泛应用,是有机发光材料的研究热点之一。

1961年, Parker和 Hatchard^[11]报道了第一个纯有机TADF分子伊红染料。2011年, Adachi小组^[12]首次在 π -共轭骨架中引入电子给体(Donor, D)和电子受体(Acceptor, A)设计纯有机TADF分子。由于有机电子给体-受体(Donor-Acceptor, D-A)型分子的最高占据轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低空置轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)分别位于给体和受体部分,前线轨道之间的重叠区域较小,产生较小的 ΔE_{ST} ,从而保证激子进行有效的RISC过程;同时有机D-A分子具有较强的分子间或分子内电荷转移(Charge transfer, CT)特性,因此D-A骨架分子成为高效TADF材料的候选者之一。然而,根据 Franck-Condon 理论^[13],要使化合物的发光效率较高,则HOMO和LUMO在空间上需具有一定重叠,这与TADF分子需具备较小的 ΔE_{ST} 值这一条件矛盾。因此,在设计TADF分子时,需考虑合适的D和A单元来构建化合物结构,以同时满足材料对 ΔE_{ST} 值和发光效率的要求。目前,有机TADF分子常用的给体单元是含N官能团,例如咪唑、二苯胺、吩噻嗪(Phenoxazine, PXZ)、吩噻嗪(Phenothiazine, PTZ)等及其衍生物;常用的

受体单元有: 氰基苯、二苯亚砷、苯甲酮、三嗪等^[14-15]。

根据 Kasha's 规则,传统发光分子只能从最低单重态或最低三重态发射光子^[16],产生一种波长的发射光。同样地,大多数TADF分子也只表现出单发射,从而限制了其在多色发光和多功能荧光探针中的深入应用。因此,研究人员设计开发了具有双发射特性的TADF单分子,即发光分子具有两种发射波长,发射之一为TADF,另一种发射为普通荧光、磷光或TADF。基于TADF的双发射材料由于具有两种颜色的发光波长且至少有一种发射的衰减寿命在微秒级以上,因此在白色有机发光二极管、比率型荧光探针与化学传感器和高质量生物成像等领域展现出独特的应用优势。本文主要对基于TADF的双发射有机D-A型分子的设计原则、发光机理和应用等方面进行了综述,并展望了其发展前景。

2 基于热活化延迟荧光的双发射

根据有机分子不同的发光属性,我们将基于TADF的双发射有机D-A型分子分为三类(如图1): TADF-荧光双发射、TADF-磷光双发射和双TADF发射。

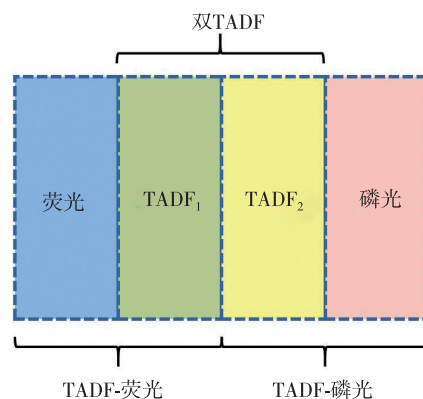


图1 基于TADF的双发射

Fig. 1 TADF-based dual emission

2.1 TADF-荧光双发射

基于TADF的双发射中,TADF-荧光双发射是最常见的一种。这主要是因为化合物存在两种形式的最低单重态:第一种形式的最低单重态发射普通荧光;而第二种形式的最低单重态与三线态之间的 ΔE_{ST} 值较小,可以实现有效的系间窜越(Intersystem crossing, ISC)和RISC过程,因此发射TADF,如图2所示。

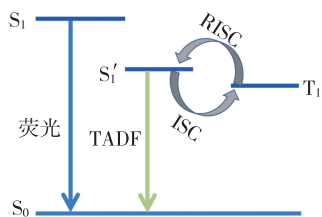
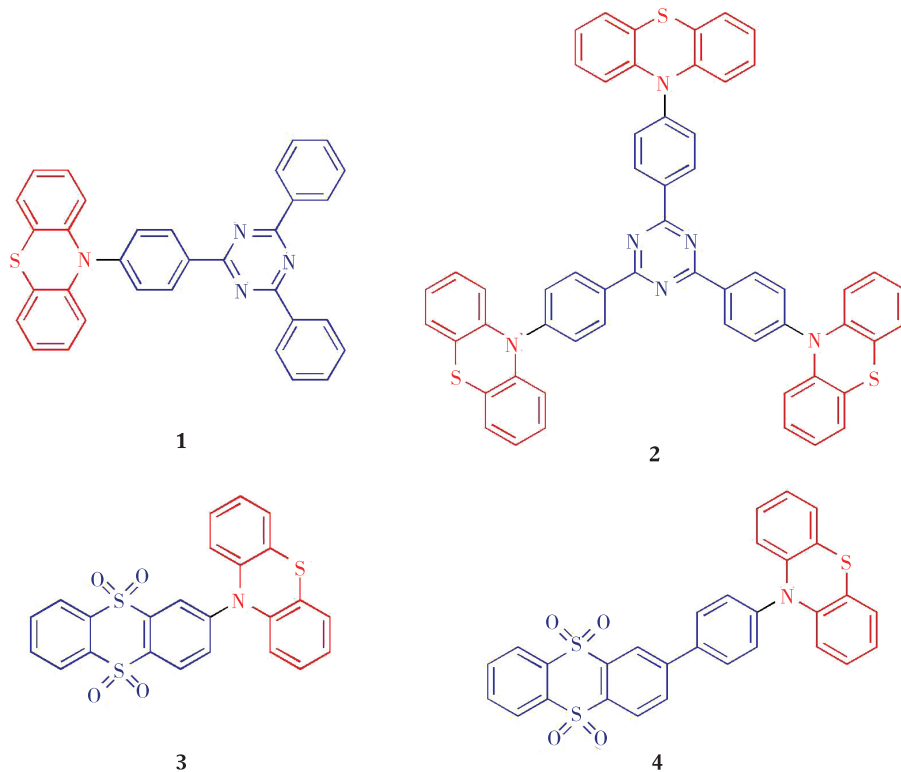


图 2 TADF-荧光双发射示意图

Fig. 2 Schematic diagram of TADF-fluorescence dual emission

对于 D-A 构型的分子来说,给体和受体之间 N—C 键的自由旋转可能会导致构象异构性。基于 PTZ 给体的 D-A 化合物,由于 PTZ 分子中的 C—N 键和 C—S 键的键长不同,具有 quasi-axial (A) 和 quasi-equatorial (E) 两种构型。A 构型是近平面结构,其电子云密度在整个分子中处于离域状态,单重态和三重态之间的 ΔE_{ST} 值较大,表现

出普通荧光发射;而 E 构型的 D 和 A 之间有较大扭转角, ΔE_{ST} 值较小,可以有效捕获三线态激子实现 RISC 过程,表现出 TADF 发射。因此,当化合物中同时存在 A 和 E 构型时,可以实现 TADF-荧光双发射。2014 年, Adachi 小组^[17]以 PTZ 为 D 单元, 2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪 (TRZ) 为 A 单元,制备了一个 D-A 结构的 TADF 分子 PTZ-TRZ (化合物 **1**)。由于 PTZ 的扭曲, PTZ-TRZ 存在 A 和 E 两种构型,两种构型均表现来自分子内的 CT 发射,其 ΔE_{ST} 值分别为 1.14 eV 和 0.18 eV,因此 A 构型发射荧光, E 构型发射 TADF,基于该化合物的 OLED 器件的最大外量子效率 (External quantum efficiency, EQE_{max}) 为 10.8%。他们继续将受体 TRZ 与 3 个给体 PTZ 相连制备了 TRZ 3(Ph-PTZ) (化合物 **2**),进一步将其制备成黄绿色 OLED 器件,外量子效率提高到 17.4%^[18]。

图 3 化合物 **1**~**4** 的结构^[17-20]Fig. 3 Structure of compound **1** - **4**^[17-20]

白光可以是蓝光和黄光的叠加,因此,双发射材料的发射颜色分别为蓝色和黄色时,具有构建白光 OLED 器件的潜能。张晓宏等^[19]的研究表明,当 D-A 分子中含有 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶 (DMAC) 或 PXZ 等伪平面单元时,分子具有两种构型。当 DMAC 或 PXZ 呈平面构型时, D-A 分

子具有较大扭转角和较小 ΔE_{ST} 值,表现出 TADF 性能;由于 DMAC 或 PXZ 的弯曲构型具有较小的空间位阻,因此它们呈弯曲构型时,相应 D-A 分子的共轭性得到延伸,抑制了 TADF 性能。他们于 2018 年报道的两个化合物 PTZ-TTR (化合物 **3**) 和 PTZ-Ph-TTR (化合物 **4**),均存在两种稳定的

构型,近垂直构型发射 TADF,而近平面构型发射普通荧光。基于 PTZ-TTR 的白色 OLED 器件,其 CIE 坐标为(0.33,0.33),基于 PTZ-Ph-TTR 的白色 OLED 器件的 EQE_{\max} 为 16.34%^[20]。

实现 TADF-荧光双发射的另一途径是构建三联型 D_1 - D_2 -A 小分子化合物,通过不同给体与同一受体之间的电荷转移形成两种 CT 激发态,从而表现出两种发射。周必泰团队^[21]以三苯胺为第一电子给体 D_1 ,咔唑为第二电子给体 D_2 ,二苯并噻吩砜(DBTO2)为 A,制备了一种 U-型的 D_1 - D_2 -A 化合物 CTPS(化合物 5)。CTPS 表现出双发射,且两种发射波长均具有激发波长依赖性和溶剂极性依赖性,因此两种发射都来自于 CT 激发态。低能量的 CT(S)态来自于 $D_1 \rightarrow A$ 的空间 CT,高能量的 CT(B)态来自于 $D_2 \rightarrow A$ 的化学键 CT,且 CT(S)激发态发射 TADF。这种 D-D-A 型三联化合物的出现为多色发光打开了新的分子设计思路。

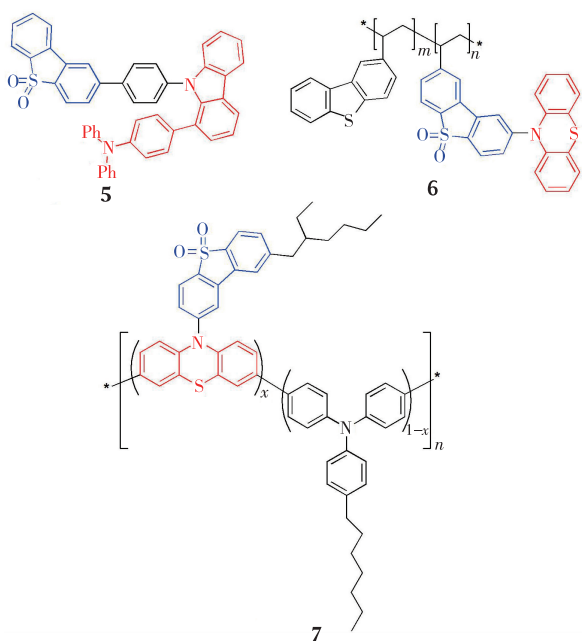


图4 化合物 5~7 的结构^[21-23]

Fig. 4 Structure of compound 5-7^[21-23]

由于在没有重金属元素参与的前提下,TADF 材料可以同时捕获单重态和三重态激子,因此,开发基于 TADF 材料的 OLED 器件引起了研究者的广泛兴趣。但是,小分子 TADF 材料用于 OLED 器件时,存在热稳定性差、相分离等问题,容易引起器件的不稳定性。为了避免上述问题,近几年,很多研究者将目光转移到设计具有良好的热稳定

性、可溶液加工及结构易修饰的 TADF 聚合物材料上。基于此,他们进一步设计具有双发射性能的聚合物用于构建白光 OLED 器件。

北京化工大学任忠杰等^[22]首次提出了一种新的策略来设计具有暖白光性质的聚合物,该聚合物不仅具有荧光-TADF 双发射性能,且具有聚集增强发射(AEE)的特性。他们设计的聚合物(化合物 6)支链中含有不同比例的二苯并噻吩砜-吩噻嗪(PTZ-DBTO2)和二苯并噻吩(DBT),其中 PTZ-DBTO2 发射黄色 TADF,而 DBT 不仅发射蓝色荧光,还可以作为主体材料分散 PTZ-DBTO2,从而调节聚合物的发光颜色。当聚合物中 DBT 与 PTZ-DBTO2 的比例为 82:18 时,聚合物在不同比例的四氢呋喃和水的混合溶液中的发射颜色从绿蓝色到白色或者黄色,聚合物分散在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中形成固态薄膜时发射白光。基于该聚合物的暖白光 OLED 器件的 EQE_{\max} 为 10.4%,CIE 坐标为(0.37,0.38)。

他们继续以具有 TADF 性质的 PTZ-DBTO2 作为橙黄光发射单元、三苯胺衍生物(TPAs)作为主体材料和蓝光发射单元,合成了两种具有 TADF-荧光双发射特性的聚合物^[23]:PTDP-5(化合物 7)和 PTDP-10。同样地,小分子的发光性质很好地传递到聚合物中,并且,通过增加 TPAs 的含量,聚合物的发射颜色从 PTDP-10 的黄色变化为 PTDP-5 的白色。基于聚合物 PTDP-10 的 OLED 器件的 EQE_{\max} 为 7.1%,CIE 为(0.42,0.33);而基于 PTDP-5 的 OLED 器件发射典型的暖白光, EQE_{\max} 为 4.8%,CIE 坐标为(0.46,0.41)。

综合以上分析可以看出,对于具有两种不同发光颜色的 TADF-荧光双发射材料来说,最重要的用途之一是作为发射层材料构建白色 OLED 器件。相比于由若干个发光分子组成的体系,这类基于单分子层的双发射材料在用作器件时具有避免相分离、提高稳定性、降低器件构建难度等优势。然而,理想的白光 OLED 器件的外量子效率应达到 100%,因此合理设计蓝/黄双发射单分子材料需要更深入地理解不同的双发射机制。

2.2 TADF-磷光双发射

不同于 TADF-荧光双发射,TADF-磷光双发射的衰减寿命都是微秒级以上的长寿命。要实现 TADF-磷光双发射,D-A 分子需要同时满足两个条件^[24]:(1)具有足够小的 ΔE_{ST} 值,且局域激发

三重态(^3LE)和电荷转移激发三重态(^3CT)之间具有自旋-振动耦合,以使 RISC 过程有效进行;(2)具有较大的自旋轨道耦合以产生磷光发射。总的来说,分子的最低三重态发射磷光,同时最低或高能级三重态激子通过 RISC 转移到 S_1 态进行 TADF 发射,从而实现 TADF-磷光双发射,机理如图 5 所示。目前,在单分子态能够表现出 TADF-磷光双发射的分子主要有以下 4 种类型。

第一种,以 PTZ 的类似物 PSeZ(用重原子 Se 代替 PTZ 结构中的 S)为 D 单元的 D-A 化合物。Lee 课题组^[25]以 PSeZ 为 D 单元,TRZ 为 A 单元,制备了化合物 PSeZTRZ(化合物 **8**),类似于 PTZ 具有 A 和 E 两种构型,化合物 **8** 也具有 A 和 E 两种构型。其 A 构型表现出荧光和磷光的双发射,而 E 构型表现出 TADF-磷光双发射,机理如图 5(a)所示。这是因为化合物 **8 的 ^3LE 能量低于 ^3CT ,因此熄灭了 CT 态,产生室温磷光。也就是说,当用重原子 Se 代替 S 后,同时加强了 A 和 E 构型的磷光发射,而对原来 A 构型的荧光发射和 E 构型的 TADF 影响很小。将具有 TADF 和磷光双发射的 E 构型化合物分散在 3,3-二(咔唑基)联苯(mCBP)中制备薄膜,进一步构建器件,其发射光为黄绿色,外量子效率为 17%,这说明引入的重原子并不会降低材料的发光效率。**

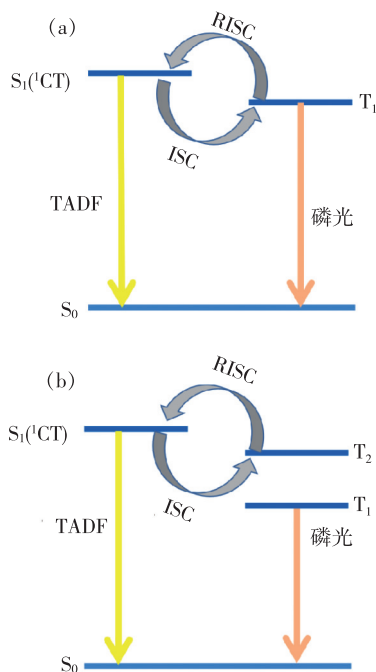


图 5 TADF-磷光双发射示意图

Fig. 5 Schematic diagram of TADF-phosphorescent dual emission

基于分子 A 和 E 构型导致化合物光物理性质多样性的研究结果,池振国课题组^[26]开发了一系列具有两种不同给体的不对称软发光物质。他们分别以吩噻嗪和吩噻嗪为给体与二苯砜受体相连构成不对称的给体-受体-给体化合物(化合物 **9**),相比于 O 原子取代的吩噻嗪,由较大 S 原子取代的吩噻嗪分子具有更大的灵活度,在应对刺激时沿 N-S 轴折叠而使整体分子具有不同的构象,而吩噻嗪保持平面结构。其不同的发色团可以在溶剂、热以及机械等不同的外界刺激下交替发挥作用,即选择性地表达出平面构象的吩噻嗪或折叠构象的吩噻嗪来实现 TADF 或 RTP 发射。由于其具有全色发光和动态发射的行为,作者将其用于挥发性有机化合物检测。

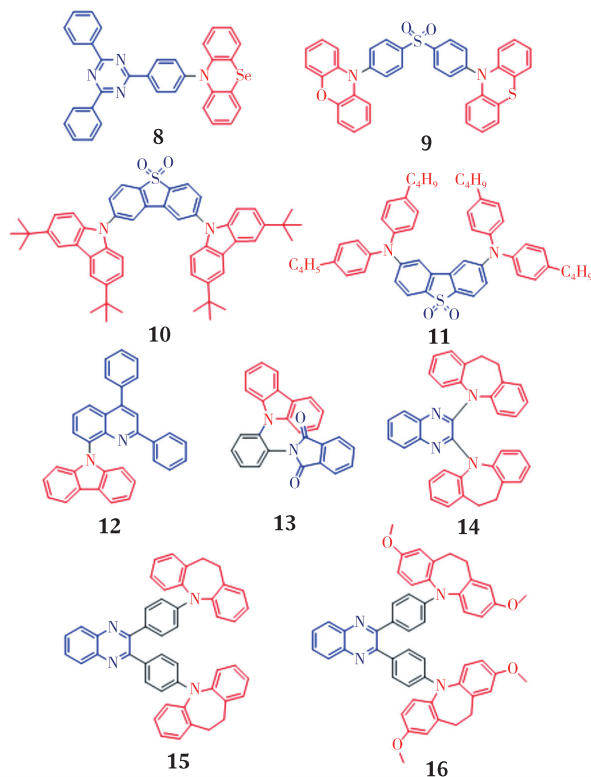


图 6 化合物 **8** ~ **16** 的结构^[25-30]

Fig. 6 Structure of compound **8** - **16**^[25-30]

第二种,以 PTZ-DBTO2 为 A 单元的 D-A-D 构型的化合物,通过改变 D 在 A 单元上的连接位置可以形成“线型”和“角型”区域异构体。Dias 和 Bryce 等^[27]分别以咔唑和二苯胺衍生物为 D 单元,PTZ-DBTO2 为 A 单元,合成了一系列 D-A-D 型化合物。相比于“线型”异构体,A 单元呈“角型”被取代时(化合物 **10** 和 **11**),破坏了 D-A-D 化合物的共轭性,提高了单重态和三重态的能

量;同时,减小了三线态之间的能级差,从而促进了化合物的 ISC 和 RISC 机制;另外, T_1 和 T_n 之间的非绝热振动耦合使 T_1 - T_n 快速达到平衡,从而激活“角型”异构体的 TADF 和磷光。因此,通过调节“角型”D-A-D 化合物 S_1 和 T_1 之间以及 T_1 和 T_n 之间的能量,可以实现具有两种长寿命的 TADF-磷光双发射。

第三种,以咪唑为 D 单元、喹啉为 A 单元形成的 D 和 A 之间有特殊扭转角的咪唑-喹啉 (CQ) 偶联物。Ray 小组^[28] 制备了一系列 CQ 衍生物,发现 CQ (化合物 **12**) 在室温下表现出 TADF-磷光双发射。这是由于平面的咪唑基和喹啉之间有特殊的扭转角,使得高能级的三线态 (T_2) 和 S_1 之间的能级差较小,可以进行有效 RISC,从而发射 TADF;同时, T_1 态和 T_2 态的能量接近,从而使 T_1 态发射室温磷光,机理如图 5(b) 所示。当喹啉衍生物苯环上的 2 和 4 位被甲基、甲氧基和氰基取代时,增大了 S_1 和 T_2 之间的能级差,化合物辐射来自于 S_1 态的荧光,因此 CQ 化合物中 D 单元和 A 单元特殊的扭转角是其呈现 TADF-磷光双发射的主要原因。

类似地,2019 年,陈传峰课题组^[29] 以咪唑为给体、酞酰亚胺为受体设计出一类具有 D-N-A 结构的化合物 (N 为酰胺基团上的 N 原子,化合物 **13**)。其中,给体和受体位于邻位的化合物 o-Al-Cz 由于具有足够小的 ΔE_{ST} 值和强的分子内相互作用而在薄膜和晶态下均呈现 TADF 和 RTP 性质,并且在室温下具有长达 602 ms 的寿命以及超过 1 s 的有机余辉。将其制成玫瑰花图案后,在紫外灯照射下其呈现蓝色荧光,而移除光源后又呈现绿色的磷光,这使得其可以作为安全油墨应用在有机防伪材料中。

第四种,以具有磷光发射的分子作为 D 单元,且其与某一受体偶联后可以发射 TADF 的 D-A-D 化合物。2018 年,Dias 小组^[30] 设计制备了一系列具有 TADF-磷光双发射的 D-A-D 构型的化合物 (化合物 **14**),它们的 D 单元是二苯基亚胺,其具有长寿命的磷光发射性质^[31],A 单元喹啉经常被用来设计 TADF 分子。研究发现,尽管 ΔE_{ST} 值较大,该系列化合物仍具有蓝色的 TADF 发射和橘黄色的室温磷光。而且,在 D 和 A 之间加入一个苯环 (化合物 **15**) 以及用甲氧基取代二苯基亚胺 (化合物 **16**) 后,其磷光寿命得到延长,

这说明扭曲的二苯基亚胺可能是一个可以抑制非辐射跃迁的 D 单元。

从上述分析可以看出, TADF-磷光双发射材料的两种发射光具有不同的衰减寿命,针对这一特征,同时将两种发射的波长和寿命作为检测参数以得到更为丰富的信息,从而应用在防伪、智能传感等领域。但由于同一分子的 TADF 和磷光往往是竞争关系,且磷光往往需要聚集体或晶体诱导,因此这对材料的形态有一定要求。

2.3 双 TADF 发射

以上设计具有 TADF-荧光或 TADF-磷光双发射的有机小分子的策略中,大多依赖于分子存在的异构体,且只有一种异构体表现出 TADF-荧光或 TADF-磷光双发射。因此,恰当地控制化合物中异构体的比例是调控 TADF-荧光和 TADF-磷光双发射的关键因素之一;另外,能够表现出双发射的异构化合物的种类有限。因此,基于化合物异构体实现双发射的方法存在一定缺陷和难度。

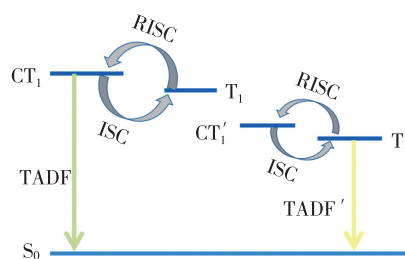


图7 双 TADF 发射示意图

Fig.7 Schematic diagram of dual TADF launch

鉴于此,中山大学池振国课题组提出设计不对称 D-A-D' 化合物,利用不同给体向同一受体的电子转移,形成两种独立的 CT 激发态体系,产生双发射。2015 年,他们分别以咪唑和 PTZ 为给体,二苯砜为受体,制备了不对称 D-A-D' 化合物 SFPC (化合物 **17**)。其母体分子 SF2C 发射蓝色的 TADF,但具有聚集诱导熄灭性质^[32];另一个母体分子 SF2C 发射黄色的 TADF,且具有聚集诱导增强效应^[33]。因此,化合物 **17** 在溶液中表现出双 TADF 发射,但是在聚集态只表现出一个 TADF 发射峰^[34]。他们继续选择 O2C 和 O2P 作为母体分子,合成了不对称 D-A-D' 化合物 OPC (化合物 **18**),其在聚集态时表现出蓝色荧光和黄色 TADF^[34],类似地,化合物 SCP (化合物 **19**) 在聚集态时也表现出蓝色荧光和黄色 TADF^[35]。这些研究工作为设计白光 OLED 材料提供了新的思路。

受到以上分子设计策略的启发,朱亮亮课题组^[36]以 PTZ 和吡啶乙酰胺为给体,二苯砜为受体,制备了不对称 D-A-D'分子(化合物 **20**),该分子具有两种独立的 CT 激发态体系,D-A 形成的 CT 和 D'-A 形成的 CT',两种 CT 激发态体系中的 CT₁ 与 T₁ 和 CT'₁ 与 T'₁ 的能级差都很小,因此可以发生有效的 RISC 过程,产生双 TADF 发射,具体的机理如图 7 所示。另外,化合物 **20**

在稀溶液和聚集态中都具有双 TADF 发射,减少了对氧气的敏感性。同时,两种 TADF 信号具有互补性,作者进一步将该分子应用于双通道细胞成像,通过两个通道成像信息的叠加,提高了成像信息的完整性,同时将成像失真率降低了 30% ~ 40%。该研究拓展了荧光探针在生物成像领域的应用,并为高质量生物成像提供了科学依据。

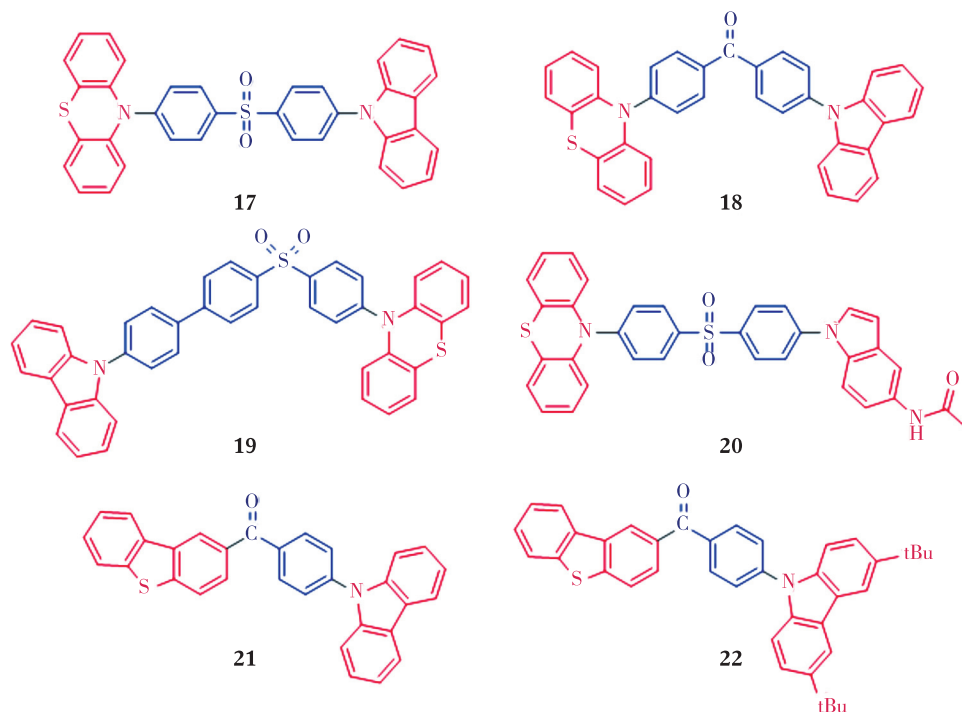


图 8 化合物 **17** ~ **22** 的结构^[32-37]

Fig. 8 Structure of compound **17** - **22**^[32-37]

另外,2020 年,李振声课题组^[37]通过合理的分子设计和聚集态调控实现了分子内 TADF 和分子间 TADF/磷光双发射特性。他们以苯甲酰为受体,二苯并噻吩和咪唑(衍生物)为双给体,制备了不对称 D-A-D'有机分子 CTM(化合物 **21**)和 tCTM(化合物 **22**),两个分子在溶液中均表现出分子内的 TADF 性质,而其晶体结构表现出双发射特性。化合物 **21** 的晶体表现出 TADF-磷光双发射;而化合物 **22** 表现出双重 TADF,这主要是因为咪唑单元之间的强相互作用使得其聚集态表现出橙色磷光,而被两个叔丁基取代后的咪唑单元削弱了其 π - π 堆积,使化合物 **22** 在分子间呈现 TADF 发射。这项工作从分子结构的角度为纯有机 TADF-磷光/TADF 材料提供了新的思路。

由以上分析可知,目前双 TADF 材料还比较少见,但基于单分子的双 TADF 材料往往具有较

好的生物相容性。更重要的是,双 TADF 发射材料的两种发射波长可以提供两个检测通道,其不同的发射颜色以及寿命可以精准定位细胞的不同区域。因此,这将为比率探针、双通道成像等提供很多可能性,从而推动生物探针和成像的发展。

3 总结与展望

纯有机 TADF 材料的研究刚刚十年左右,在分子设计方面,尽管目前基本有一致的设计原则,即:设计 D-A 构型的分子,缩小单重态和三重态之间的能级差以实现有效的 RISC 过程,但仍需要优化 D、A 与桥联单元的选择方法以及三者的链接方式,以同时获得理想的发光寿命和荧光量子产率,进一步根据每类分子独特的物理性能,拓展其在 OLED、智能探针与传感、生物成像、三线态敏化、光催化剂等前沿领域的应用。

本文将基于 TADF 的双发射材料分为 TADF-荧光双发射、TADF-磷光双发射和双 TADF 发射三种。事实上,到目前为止,基于 TADF 双发射的有机材料非常有限,能够在单分子层实现基于 TADF 的双发射主要依赖于化合物的结构,而影响结构的关键因素有:D 单元的构型、A 单元的构型、D 单元和 A 单元的桥联基团、D 单元和 A 单元的键接方式、D 单元和 A 单元的扭转角度等。因此,在设计基于 TADF 的双发射材料时,应从以上几个方面寻找突破口。

发光材料的结构和光物理性质决定了其应用。尽管已经报道的双发射材料在高效率 OLED 器件、比率探针、时间分辨生物成像、加密/解密等方面有一些简单应用,但聚集诱导熄灭、发光不稳定、应用前的预处理复杂、短波长的发射对生物体造成损害等问题依然限制了其更精确和更深入的

应用。因此,进一步设计具有聚集诱导发光性质、近红外光发光、双相发射性质(在单分子态和聚集态均具有 TADF 双发射)的 TADF 双发射分子,将会给新型有机发光分子的设计合成、结构调控、应用探索等方面带来新的突破。

总之,对基于 TADF 的双发射材料的研究仍处于早期阶段,现有分子设计理论还有限,因此需要建立新的分子策略以及更加详细的机制理论来发展基于 TADF 的双发射材料以及探索其光物理过程。我们相信,由于基于 TADF 的双发射分子具有丰富且独特的光物理性质,基于 TADF 的双发射材料将推动更多领域的进一步发展。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210181>.

参 考 文 献:

- [1] ZHU L L, QU D H, ZHANG D, *et al.* Dual-mode tunable viscosity sensitivity of a rotor-based fluorescent dye [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(6):1254-1260.
- [2] ZHOU C K, TIAN Y, YUAN Z, *et al.* Precise design of phosphorescent molecular butterflies with tunable photoinduced structural change and dual emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(33):9591-9595.
- [3] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428):234-238.
- [4] LIU X, WANG Y F, LI M, *et al.* Aromatic-imide-based TADF material as emitter for efficient yellow and white organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2021, 88:106017-1-9.
- [5] 刘婷婷, 李淑红, 王文军, 等. 基于器件结构提高 TADF-OLED 器件的发光性能 [J]. *发光学报*, 2020, 41(1):77-85.
LIU T T, LI S H, WANG W J, *et al.* Enhanced luminescent properties of TADF-OLEDs based on device structure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(1):77-85. (in Chinese)
- [6] LI X P, BARYSHNIKOV G, DENG C, *et al.* A three-dimensional ratiometric sensing strategy on unimolecular fluorescence-thermally activated delayed fluorescence dual emission [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):731-1-9.
- [7] LI X P, BARYSHNIKOV G, DING L J, *et al.* Dual-phase thermally activated delayed fluorescence luminogens: a material for time-resolved imaging independent of probe pretreatment and probe concentration [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(19):7548-7554.
- [8] 季宇彬, 张娜, 王亚丽, 等. 热激活延迟荧光分子探针在生物成像中的研究进展 [J]. *中国医药生物技术*, 2018, 13(6):532-538.
JI Y B, ZHANG N, WANG Y L, *et al.* Research progress of thermal activation delayed fluorescence probes for biological imaging [J]. *Chin. Med. Biotechnol.*, 2018, 13(6):532-538. (in Chinese)
- [9] LI M, WANG Y F, ZHANG D W, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence material-sensitized helicene enantiomer-based OLEDs: a new strategy for improving the efficiency of circularly polarized electroluminescence [J]. *Sci. China Mater.*, 2021, 64(4):899-908.
- [10] LU J Z, PATTENGAL B, LIU Q H, *et al.* Donor-acceptor fluorophores for energy-transfer-mediated photocatalysis [J]. *J. Am Chem. Soc.*, 2018, 140(42):13719-13725.

- [11] PARKER C A, HATCHARD C G. Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57:1894-1904.
- [12] ENDO A, SATO K, YOSHIMURA K, *et al.* Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(8):083302-1-3.
- [13] YAO L, YANG B, MA Y G. Progress in next-generation organic electroluminescent materials: material design beyond exciton statistics [J]. *Sci. China Chem.*, 2014, 57(3):335-345.
- [14] 马志华, 马荣荣, 董文月, 等. 树枝状热活化延迟荧光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, doi:10.37188/CJL.20210099.
MA Z H, MA R R, DONG W Y, *et al.* Recent advances on thermally activated delayed fluorescence dendrimers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, doi:10.37188/CJL.20210099. (in Chinese)
- [15] 周涛, 钱越, 王宏健, 等. 热活化延迟荧光蓝光小分子取代基效应的研究进展 [J]. *化学学报*, 2021, 79(5):557-574.
ZHOU T, QIAN Y, WANG H J, *et al.* Recent advances in substituent effects of blue thermally activated delayed fluorescence small molecules [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2021, 79(5):557-574. (in Chinese)
- [16] KASHA M. Characterization of electronic transitions in complex molecules [J]. *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, 9:14-19.
- [17] TANAKA H, SHIZU K, NAKANOTANI H, *et al.* Dual intramolecular charge-transfer fluorescence derived from a phenothiazine-triphenyltriazine derivative [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(29):15985-15994.
- [18] MARGHAD I, KIM D H, TIAN X H, *et al.* Synthesis by a cost-effective method and electroluminescence of a novel efficient yellowish-green thermally activated delayed fluorescent molecule [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(2):2254-2260.
- [19] WANG K, ZHENG C J, LIU W, *et al.* Avoiding energy loss on TADF emitters: controlling the dual conformations of D-A structure molecules based on the pseudoplanar segments [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(47):1701476-1-9.
- [20] WANG K, SHI Y Z, ZHENG C J, *et al.* Control of dual conformations: developing thermally activated delayed fluorescence emitters for highly efficient single-emitter white organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(37):31515-31525.
- [21] LIN J A, LI S W, LIU Z Y, *et al.* Bending-type electron donor-donor-acceptor triad: dual excited-state charge-transfer coupled structural relaxation [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(15):5981-5992.
- [22] LI C S, NOBUYASU R S, WANG Y K, *et al.* Solution-processable thermally activated delayed fluorescence white OLEDs based on dual-emission polymers with tunable emission colors and aggregation-enhanced emission properties [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(20):1700435.
- [23] LIU Y C, XIE G H, REN Z J, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence polymer emitters with tunable emission from yellow to warm white regulated by triphenylamine derivatives [J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, 1(8):2204-2212.
- [24] HUANG R J, KUKHTA N A, WARD J S, *et al.* Balancing charge-transfer strength and triplet states for deep-blue thermally activated delayed fluorescence with an unconventional electron rich dibenzothiophene acceptor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(42):13224-13234.
- [25] DE SA DANIEL PEREIRA D, LEE D R, KUKHTA N A, *et al.* The effect of a heavy atom on the radiative pathways of an emitter with dual conformation, thermally-activated delayed fluorescence and room temperature phosphorescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(34):10481-10490.
- [26] LI W L, HUANG Q Y, MAO Z, *et al.* Selective expression of chromophores in a single molecule: soft organic crystals exhibiting full-colour tunability and dynamic triplet-exciton behaviours [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(9):3739-3745.
- [27] HUANG R J, AVÓ J, NORTHEY T, *et al.* The contributions of molecular vibrations and higher triplet levels to the intersystem crossing mechanism in metal-free organic emitters [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(25):6269-6280.
- [28] 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]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(11):2733-2738.
- [29] ZHANG L, LI M, HU T P, *et al.* Phthalimide-based "D-N-A" emitters with thermally activated delayed fluorescence and isomer-dependent room-temperature phosphorescence properties [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(81):12172-12175.

- [30] PASHAZADEH R, PANDER P, BUCINSKAS A, *et al.* An iminodibenzyl-quinoxaline-iminodibenzyl scaffold as a mechanochromic and dual emitter: donor and bridge effects on optical properties [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(98): 13857-13860.
- [31] SUN C, RAN X Q, WANG X, *et al.* Twisted molecular structure on tuning ultralong organic phosphorescence [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(2): 335-339.
- [32] THOMAS S W, JOLY G D, SWAGER T M. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(4): 1339-1386.
- [33] XU S D, LIU T T, MU Y X, *et al.* An organic molecule with asymmetric structure exhibiting aggregation-induced emission, delayed fluorescence, and mechanoluminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(3): 874-878.
- [34] XIE Z L, CHEN C J, XU S D, *et al.* White-light emission strategy of a single organic compound with aggregation-induced emission and delayed fluorescence properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(24): 7181-7184.
- [35] XU B J, MU Y X, MAO Z, *et al.* Achieving remarkable mechanochromism and white-light emission with thermally activated delayed fluorescence through the molecular heredity principle [J]. *Chem. Sci.*, 2016, 7(3): 2201-2206.
- [36] LUO M K, LI X P, DING L J, *et al.* Integrating time-resolved imaging information by single-luminophore dual thermally activated delayed fluorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(39): 17018-17025.
- [37] TAN J H, CHEN W C, NI S F, *et al.* Aggregation-state engineering and emission switching in D-A-D' AIEgens featuring dual emission, MCL and white electroluminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(24): 8061-8068.



曹云锋(1996-),男,河北邯郸人,硕士研究生,2018年于河北科技师范学院获得学士学位,主要从事有机/高分子光功能材料的研究。
E-mail: CYF510776@163.com



卢建军(1970-),男,山西太原人,博士,教授,2004年于太原理工大学获得博士学位,主要从事功能高分子材料、有机/高分子光功能材料、高性能纤维、产业用纺织品等方面的应用和研究。
E-mail: lujianjunktz@tyut.edu.cn