

文章编号: 1000-7032(2023)08-1398-06

空间电荷转移热活性延迟荧光化合物合成和应用

吴育南^{1,2,3*}, 何 缘^{1,2,3}, 靳 焘^{1,3}, 池振国^{2*}

(1. 中科院广州化学有限公司, 广东 广州 510650; 2. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510275;
3. 中科检测技术服务(广州)股份有限公司, 广东 广州 510650)

摘要: 设计合成了一种萘酰亚胺化合物 oCz-NI。通过理论计算,发现其具有扭曲的结构且电子给体和电子受体在空间上具有较小的距离,有利于实现空间电荷转移。不同溶剂中的光致发光光谱表明, oCz-NI 存在分子内电荷转移。进一步进行变温光谱测试,发现粉末的荧光强度随着温度升高而增大,这表明 oCz-NI 具有热活性延迟荧光特性。上述结果表明采用空间电荷转移策略设计 TADF 材料具有可行性。热重分析和差示扫描量热法分析表明其具有良好的热稳定性,其 5% 失重温度为 350 °C,玻璃化转变温度为 121 °C。采用 oCz-NI 作为发光材料制备的有机发光二极管,发射峰波长为 496 nm,最大亮度为 1 405 cd/m²,最大外量子效率为 4.11%。

关键词: 萘酰亚胺; 空间电荷转移; 热活性延迟荧光; 机电致发光器件; 分子内电荷转移

中图分类号: O625.6 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230034

Synthesis and Application of Thermally Activated Delayed Fluorescence Compounds with Space Charge Transfer Characteristic

WU Yunan^{1,2,3*}, HE Yuan^{1,2,3}, JIN Tao^{1,3}, CHI Zhenguo^{2*}

(1. CAS Guangzhou Chemistry Company, Guangzhou 510650, China;
2. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
3. CAS Testing Technical Services(Guangzhou) Co., Ltd., Guangzhou 510650, China)
* Corresponding Authors, E-mail: wuyunan@mail3.sysu.edu.cn; chizhg@mail.sysu.edu.cn

Abstract: A naphthalimide compound called oCz-NI was designed and synthesized. Theoretical calculations revealed a distorted structure with a small spatial distance between the electron donor and electron acceptor, which facilitated the space charge transfer. Photoluminescence spectroscopy in different solvents showed the presence of intramolecular charge transfer in oCz-NI. The variable temperature spectroscopy tests indicated an increase in the fluorescence intensity of the powder with rising temperature, suggesting the presence of thermally activated delayed fluorescence (TADF) properties in oCz-NI. These results highlight the feasibility of designing TADF materials using a space charge transfer strategy. The thermogravimetric analyses and differential scanning calorimetry measurements suggested good thermal stability of oCz-NI, while the thermal decomposition at 5% weight loss temperature was 350 °C and the glass transition temperature was 121 °C. Furthermore, When oCz-NI was adopted to fabricate organic light-emitting diode, the electroluminescence peak wavelength was 496 nm, the maximum luminance was obtained to be 1 405 cd/m² and the maximum external quantum efficiency was achieved to be 4.11%.

Key words: naphthalene imide; space charge transfer; thermally activated delayed fluorescence; organic light-emitting diode; intramolecular charge transfer

收稿日期: 2023-02-20; 修订日期: 2023-03-06

基金项目: 广州市科技计划项目(202102021069)

Supported by Guangzhou Science and Technology Planning Project(202102021069)

1 引言

有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)具有体质轻薄、主动发光、高对比度、高色彩还原度、宽视角以及可卷曲折叠等优点,在平板显示、固态照明、背光源和柔性产品上具有广泛的应用前景^[1-3]。

发光材料是OLED器件结构中最重要的一部分,对器件性能起着决定作用。传统的OLED发光材料为有机荧光材料,但其只能利用25%的单线态激子产生发光,而无法利用75%的三线态激子。为了提高OLED效率,Adachi^[4]设计合成了一类热活性延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)化合物。当这类分子被激发产生三线态激子时,由于第一激发单线态(S_1)和三线态(T_1)的能级差(ΔE_{ST})很小,处于三线态的激子在吸收一定的能量后,通过反向系间窜越到达 S_1 态,而后从 S_1 态向基态发生辐射跃迁而产生延迟荧光,从而实现100%激子利用。

一般TADF化合物的设计策略是采用电子给体(Donor, D)和电子受体(Acceptor, A)分离^[5-7],从而产生分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)。通过设计扭曲的分子结构使得HOMO(The highest occupied molecular orbital)和LUMO(The lowest unoccupied molecular orbital)分离,从而获得较小的 ΔE_{ST} ,可实现 T_1 态激子转化为 S_1 态激子。但这样的扭曲结构不利于 S_1 态激子发生辐射跃迁^[8]。

为了解决这一矛盾,Rajamalli^[9]设计并合成了一种具有空间电荷转移的分子。该分子的HOMO和LUMO分离,从而使得分子具有很小的 ΔE_{ST} 。同时,将受电子基团置于空间上距离较近的位置,使电荷转移可以通过空间电荷转移的方法进行,从而使得分子具有较高的辐射跃迁效率。因此,该分子制备的器件具有较高的外量子效率和较低的效率滚降。受其启发,我们设计合成了化合物oCz-NI,电子给体咔唑和电子受体萘酰亚胺基团通过两个苯环连接,扭曲的结构使得化合物oCz-NI实现了HOMO与LUMO的有效分离,产生较小的 ΔE_{ST} ,使其具备TADF性能。另一方面,在空间上咔唑基团与萘酰亚胺基团接近平行且具有较短的距离,有利于分子 S_1 态发生辐射跃迁,从而提高发光效率。

2 实验

2.1 试剂和仪器

试剂:化合物1,8-萘二酸酐、2-溴苯胺、碳酸钾购买于阿拉丁试剂公司,分析纯;2-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸购买于苏州苏凯路有限公司,分析纯。

仪器:紫外分光光度计,U-3900,日本;荧光分光光度计,RF-5301PC,日本;热重分析仪,TGA-50,日本;示差扫描量热仪,DSC-204,德国;组合式荧光光谱仪,日本。

2.2 化合物合成

化合物的合成路线如图1所示。在三颈瓶中加入1,8-萘二甲酸酐(3 g, 15.14 mmol),加入100 mL乙酸溶解。在通入氮气15 min后,加入2-溴苯胺(3.12 g, 18.17 mmol),将反应温度升至110 °C。反应12 h后停止反应。将三颈瓶中的混合物倒入冰水中,过滤,采用柱层析纯化,得到产物oBr-NI 4.8 g,产率90%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3Cl) δ 7.41(t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.54(t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.82(dd, $J = 14.9$, 6.9 Hz, 2H), 8.34(d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.63(d, $J = 8.3$ Hz, 1H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3Cl) δ (163.84, 135.99, 134.97, 133.69, 132.31, 131.87, 131.07, 130.74, 128.92, 127.43, 123.50, 122.96) $\times 10^{-6}$ 。

将得到的产物oBr-NI(2 g, 5.68 mmol)加入干燥的三颈瓶中,加入80 mL四氢呋喃溶解。通入氮气15 min后,加入适量四三苯基磷钨(0.05 g, 0.043 mmol)和碳酸钾水溶液,而后加入2-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸(2.45 g, 8.52 mmol),反应温度为45 °C,反应6 h后停止反应;采用二氯甲烷萃取3次,并水洗3次;用无水硫酸钠干燥后,采用柱层析进行纯化,得到产物oCz-NI 2.1 g,产率72%。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO) δ 8.56(d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.51(d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.45 ~ 8.39(m, 1H), 8.14(d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.90(dt, $J = 39.8$, 7.6 Hz, 2H), 7.62(ddd, $J = 7.1$, 6.2, 3.4 Hz, 2H), 7.60 ~ 7.56(m, 2H), 7.54(d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50 ~ 7.39(m, 2H), 7.35(dd, $J = 15.6$, 4.7 Hz, 2H), 7.17(t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.98(dd, $J = 11.3$, 4.1 Hz, 2H), 6.86(d, $J = 8.2$ Hz, 2H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, DMSO) δ 141.50, 138.17, 137.78, 135.36, 134.63, 134.16, 133.59, 131.71, 131.66, 130.92, 130.78, 129.86, 129.29, 128.70, 128.65, 128.05, 127.48, 123.63,

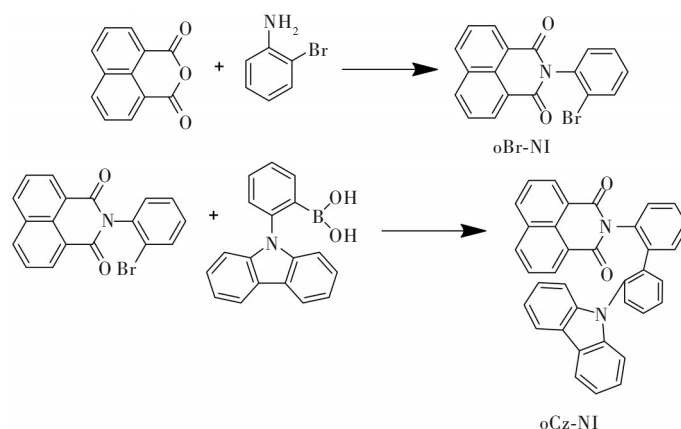


图 1 化合物 oCz-NI 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of compound oCz-NI

122. 57, 120. 41, 119. 98, 110. 63, 109. 98. MS (EI, m/z): $[M]^+$ calcd for $C_{36}H_{22}N_2O_2$: 514. 168 1. Found: 514. 167 3.

3 结果与讨论

3.1 理论计算

采用 Gaussian 09 软件, 使用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT), 采用 B3LYP/6-31G(d) 的方法和基组对化合物 oCz-NI 的分子结

构进行模拟优化。从图 2 可以看出, 经过分子结构优化后, oCz-NI 具有扭曲的结构, 萘酰亚胺与苯环之间的夹角为 61.38° , 咔唑与苯环之间的夹角为 34.57° , 能够较好地实现 HOMO 与 LUMO 的有效分离。其中, HOMO 主要分布在咔唑基团上, 而 LUMO 则主要分布在萘酰亚胺基团上。进一步, 测量咔唑上 N 原子与萘酰亚胺平面之间的距离为 27.26 nm, 这样的距离有利于实现分子内的电荷转移。

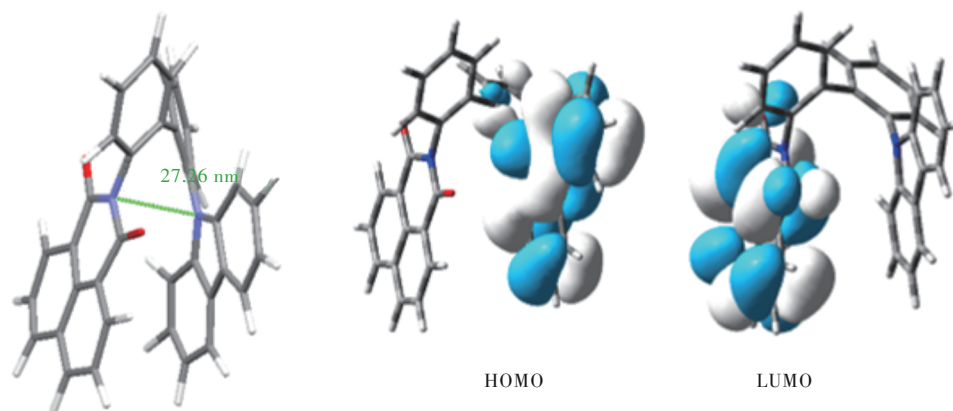


图 2 化合物 oCz-NI 的结构图以及 HOMO 与 LUMO 分布图

Fig.2 The chemical structure, HOMO and LUMO distributions of compound oCz-NI.

进一步地, 通过 Gaussian09 软件, 使用含时密度泛函理论 (Time-dependent density functional theory, TD-DFT) 采用 B3LYP/6-31G(d) 的方法和基组计算化合物 oCz-NI 的激发态能级。计算得到化合物 oCz-NI 的最低单线态能级 S_1 为 2.35 eV, 最低三线态能级 T_1 为 2.30 eV, 其能级差 ΔE_{ST} 为 0.05 eV, 这样小的能级差有利于化合物的三线态激子通过反向系间窜越转化为单线态激子, 从而提高材料的激子利用率。

3.2 溶剂效应

为了验证化合物 oCz-NI 存在分子内电荷转移, 将化合物 oCz-NI 溶解在不同极性的溶剂中, 测试其在不同溶剂中的光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱, 如图 3 所示。可以发现, 化合物 oCz-NI 在溶剂中的发射光谱随着溶剂极性的增加而逐渐红移, 这表明其在溶剂中的发光属于分子内电荷转移发光。当溶剂极性增加时, 分子内电荷转移增强, 使得发光红移^[10]。

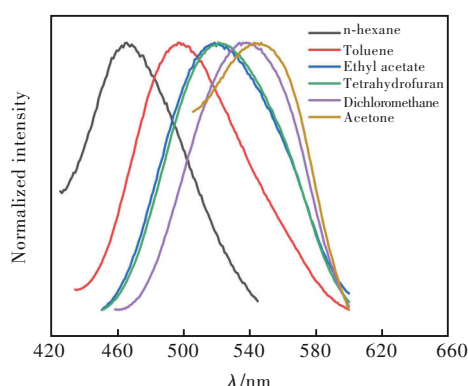
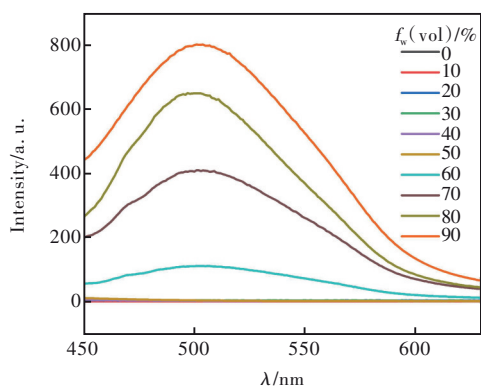


图3 化合物 oCz-NI 在不同溶剂中的 PL 发光光谱

Fig.3 The PL spectra of oCz-NI in different solvents

3.3 聚集诱导发光特性

配置以化合物 oCz-NI 为溶质、以四氢呋喃 (THF) 为溶剂的稀溶液, 浓度为 10^{-5} mol/L。向稀溶液中加入不同比例的水, 并测试其 PL 发光光谱。如图 4 所示, 在 THF 稀溶液中, 溶液的发光光谱非常微弱。而当加入水的比例达到 60% 时, 溶液的发光强度显著提高, 并且随着水含量的增加, 溶液的发光强度也随之增强, 表现出明显的聚集诱导发光特性。

图4 化合物 oCz-NI 在不同比例水分的 THF 溶液中 ($c=5.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 PL 光谱Fig.4 PL spectra of oCz-NI in THF solvents ($c=5.0 \times 10^{-5}$ mol/L) with different water fractions

3.4 变温光谱和寿命

为了验证所合成的化合物是否具有 TADF 特性, 测试了化合物 oCz-NI 在不同温度下的发光光谱。如图 5 所示, 可以看出, 随着温度从 100 K 升高到 300 K, oCz-NI 的发射峰位置基本不变, 而发光强度逐渐增强, 表现出了明显的热活性延迟荧光特性。测试了化合物 oCz-NI 粉末在不同温度下的寿命, 如图 6 所示。可以发现, 随着温度从 100 K 上升到 300 K, 化合物的寿命的拐点逐渐上升, 呈现出了典型的 TADF 特性, 寿命分别为 3.5, 7.6, 12 μ s。

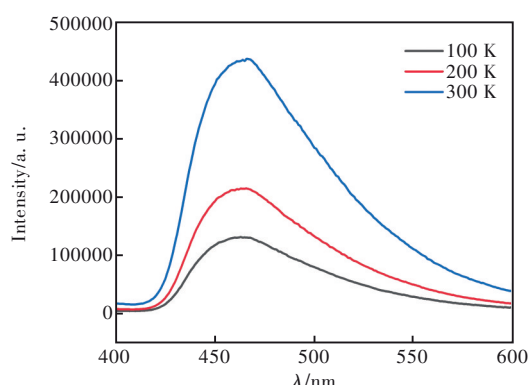


图5 化合物 oCz-NI 粉末在不同温度下的发光光谱

Fig.5 The fluorescent spectra of oCz-NI powder measured under different temperatures

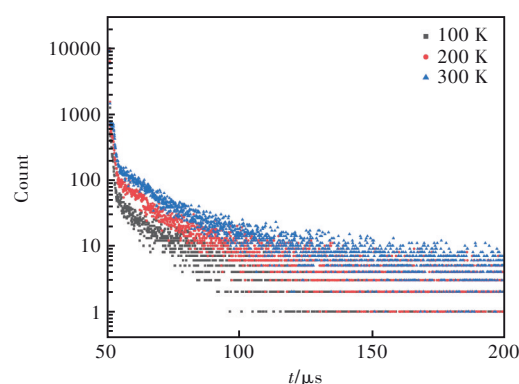


图6 化合物 oCz-NI 粉末在不同温度下的发光寿命

Fig.6 The lifetime of oCz-NI powder measured under different temperatures

3.5 热性能测试

为了将化合物 oCz-NI 应用于 OLED 器件, 测试了其热稳定性。通过热重分析 (图 7) 可知, 化合物 oCz-NI 在 350 $^{\circ}$ C 时失重 5%; 而通过差示扫描量热法分析 (图 8) 可知, oCz-NI 的玻璃化转变温度为 121 $^{\circ}$ C, 而熔融温度为 266 $^{\circ}$ C。因此, oCz-NI 具有良好的热稳定性, 可通过真空蒸镀方法制备

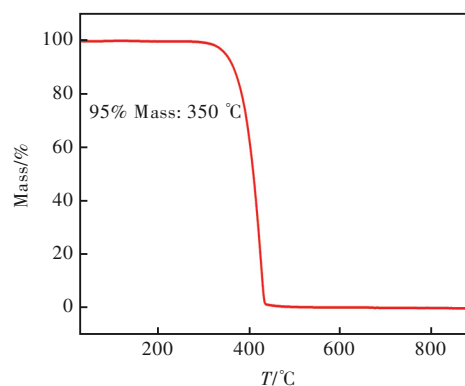


图7 化合物 oCz-NI 的热失重曲线

Fig.7 The TGA curve of compound oCz-NI

有机发光器件。

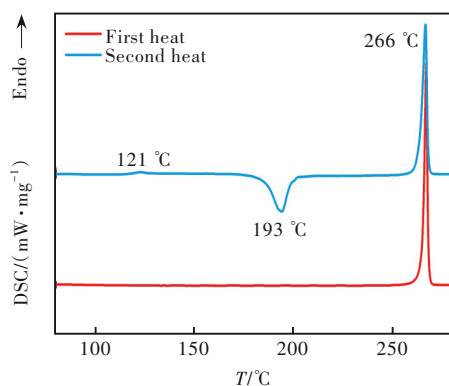


图 8 化合物 oCz-NI 的 DSC 曲线

Fig.8 The DSC curves of compound oCz-NI

3.6 有机发光器件测试

化合物 oCz-NI 具有 TADF 性质以及良好的热稳定性,为了测试其电致发光(Electroluminescence, EL)性能,采用真空蒸镀方法,制备了 OLED 器件。器件结构为:ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/mCP(20 nm)/

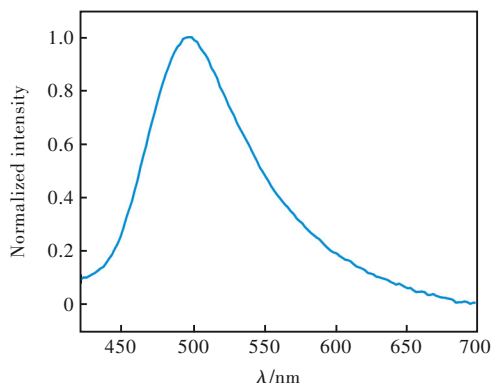


图 9 OLED 的电致发光光谱

Fig.9 EL spectrum of the OLED

oCz-NI:20%CBP(30 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。在电激发下,器件发出蓝色的光,EL发射峰为 496 nm(图 9)。OLED 的最大发光亮度为 1 405 cd/m^2 ,最大外量子效率为 4.11%(图 10)。

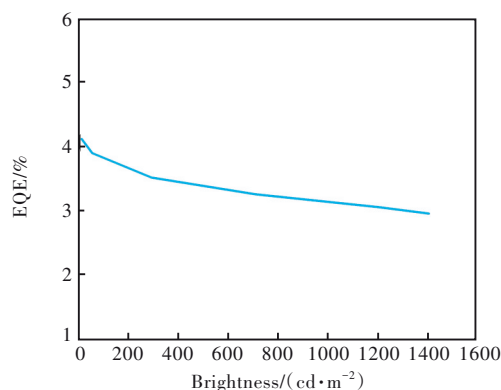


图 10 OLED 的亮度-外量子效率曲线

Fig.10 The luminance-EQE curve of the OLED

3.7 与非空间电荷转移结构的材料对比

本文采用萘酰亚胺为电子受体、咪唑为电子给体,通过结构设计,合成了具有空间电荷转移特性的材料 oCz-NI。选取文献中同样采用萘酰亚胺为受体、咪唑为电子给体,而不具有空间电荷转移的材料,从电致发光波峰、启亮电压、最大亮度以及最大外量子效率几个方面进行比较。如表 1 所示,可以发现,基于空间电荷转移设计策略的化合物 oCz-NI 所制备的 OLED 器件,相比于非空间电荷转移设计策略的材料,具有更低的启亮电压,更大的亮度以及外量子效率。因此,在保持同样的电子给受体的情况下,可以采用空间电荷转移的方法进行材料设计与合成,获得发光性能更好的材料。

表 1 化合物 oCz-NI 与部分文献材料的性能比较

Tab.1 Comparison of the properties of oCz-NI with some materials reported from literatures

化合物	发光波峰/nm	启亮电压/V	最大亮度/ $(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	最大外量子效率/%	参考文献
1A	539	12.0	87	N. D.	[11]
NP-VK	535	21.0	110	N. D.	[12]
CbzNI	539	3.2	100	1.02	[13]
oCz-NI	496	6.0	1 405	4.11	本工作

4 结 论

本文设计合成了化合物 oCz-NI,通过理论计算发现,分子的 HOMO 与 LUMO 很好地分离,且电子给体和电子受体在空间上靠近,可通过空间电荷转移的方式实现分子内电荷转移。溶剂效应表明,该分子结构存在分子内电荷转移

作用。通过变温光谱确认 oCz-NI 具有 TADF 特性,通过 AIE 实验表明其具有聚集诱导发光的特性,有利于制备有机发光器件。TGA 和 DSC 表明其具有良好的热稳定性,可通过真空蒸镀的方式制备有机发光器件。采用 oCz-NI 作为发光材料制备了 OLED 器件,其发射峰波长为 496 nm,最大亮度为 1 405 cd/m^2 ,最大外量子效率为

4.11%。与文献中同样给受电子基团的结构相比,采用空间电荷转移的设计策略,有机发光器件具有更低的启动电压、更大的亮度以及外量子效率。由此可见,空间电荷转移可作为一种新的设计策略获得热活性延迟荧光材料,丰富

了有机发光材料的设计方法。

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.20230034>.

参 考 文 献:

- [1] GATHER M C, KÖHNEN A, MEERHOLZ K. White organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(2): 233-248.
- [2] 文璞山, 龚福杰, 梁兴, 等. 有机发光二极管的结构、发展现状与应用前景 [J]. 广州化工, 2020, 48(10): 17-19.
WEN P S, GONG F J, LIANG X, *et al.* Structure, development and application prospect of organic light-emitting diodes [J]. *Guangzhou Chem. Ind.*, 2020, 48(10): 17-19. (in Chinese)
- [3] 刘欣, 叶芸, 唐谦, 等. 有机发光二极管显示屏的喷墨打印研究与展望 [J]. 中国光学, 2020, 13(2): 217-228.
LIU X, YE Y, TANG Q, *et al.* Progress of OLEDs prepared by inkjet printing [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(2): 217-228. (in Chinese)
- [4] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [5] 曹云锋, 李旭萍, 卢建军. 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 [J]. 发光学报, 2021, 42(9): 1386-1395.
CAO Y F, LI X P, LU J J. Research progress of thermally activated delayed fluorescence materials with dual-emission based on donor-acceptor system [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1386-1395. (in Chinese)
- [6] 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 J H, *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)
- [7] 姜贺, 靳继彪, 陈润锋, 等. 基于给-受体结构的热活化延迟荧光材料 [J]. 化学进展, 2016, 28(12): 1811-1823.
JIANG H, JIN J B, CHEN R F, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence materials based on donor-acceptor structures [J]. *Prog. Chem.*, 2016, 28(12): 1811-1823. (in Chinese)
- [8] MÉHES G, NOMURA H, ZHANG Q S, *et al.* Enhanced electroluminescence efficiency in a spiro-acridine derivative through thermally activated delayed fluorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(45): 11311-11315.
- [9] RAJAMALLI P, SENTHILKUMAR N, GANDEEPAN P, *et al.* A new molecular design based on thermally activated delayed fluorescence for highly efficient organic light emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(2): 628-634.
- [10] ISHIMATSU R, MATSUNAMI S, SHIZU K, *et al.* Solvent effect on thermally activated delayed fluorescence by 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(27): 5607-5612.
- [11] ZHU W H, HU M, YAO R, *et al.* A novel family of twisted molecular luminescent materials containing carbazole unit for single-layer organic electroluminescent devices [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, 154(2-3): 169-177.
- [12] ZHU W H, TIAN H, ELSCHNER A. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers with charges transporting moieties [J]. *Chem. Lett.*, 1999, 28(6): 501-502.
- [13] BEZUGLYI M, IVANIUK K, VOLYNIUK D, *et al.* An approach to discovering novel exciplex supramolecular complex based on carbazole-containing 1,8-naphthalimide [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 149: 298-305.



吴育南(1991-),男,广东汕头人,博士,2019年于中山大学获得博士学位,主要从事有机发光材料的研究。
E-mail: wuyunan@mail3.sysu.edu.cn



池振国(1968-),男,浙江三门人,博士,教授,2003年于中山大学获得博士学位,主要从事光电响应功能分子和液晶高分子材料的研究。
E-mail: chizhg@mail.sysu.edu.cn